



# PRINCIPES

DE

# THERMODYNAMIQUE

# PRINCIPES

DE

# THERMODYNAMIQUE,

PAR

PAUL de SAINT-ROBERT.




TURIN.
IMPRIMERIE DE J. CASSONE ET C.ie, ÉDITEURS.
*Rue Saint-François-de-Paule, 6.*

1865.

# PRÉFACE

Newton écrivait en 1686, dans sa préface aux *Principes mathématiques de la philosophie naturelle:* « Utinam cætera naturæ « phænomena ex principiis mechanicis eodem « argumentandi genere derivare liceret. » Ce vœu, en ce qui concerne la théorie de la chaleur, a été partiellement rempli de nos jours. Grâce à l'idée heureuse émise pour la première fois en 1842 par M. Mayer sur l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique, grâce aux réflexions antérieures très-ingénieuses de Sadi Carnot *sur la puissance motrice du feu et sur les*

*machines propres à développer cette puissance*, publiées en 1824, grâce aux expériences célèbres de M. Joule, grâce enfin aux développements mathématiques de MM. W. Thomson, Rankine, Clausius, etc., une nouvelle science a surgi qui vient jeter un pont entre la mécanique d'une part et la physique et la chimie de l'autre, science d'une haute portée philosophique et pratique: car c'est elle qui nous permettra un jour de pénétrer le mystère de la constitution intérieure des corps, et qui nous permet dès aujourd'hui de nous former une idée nette des machines thermiques.

Les principes de la nouvelle théorie de la chaleur, bien que formulés depuis plus d'une douzaine d'années par l'œuvre principalement de MM. W. Thomson, Rankine et Clausius, sont encore assez peu répandus. Il existe même des savants qui les regardent avec une certaine défiance. Cependant, excepté les mathématiques pures, il est peu de sciences qui soient assises sur des bases plus solides.

Ayant consacré quelque temps à étudier les publications qui s'y rapportent et qui sont éparses dans les divers recueils scientifiques, la plupart anglais et allemands, j'ai pensé que je ferais peut-être un travail utile en

réunissant en un petit volume les éléments de cette science nouvelle. C'est une œuvre de concentration et de simplification que j'ai tentée.

Si elle peut contribuer à la diffusion d'une science devenue désormais indispensable aux ingénieurs, aux physiciens et aux chimistes, je m'applaudirai de l'avoir entreprise.

Ce travail est divisé en huit chapitres : les quatre premiers sont destinés à l'exposition des principes; les chapitres suivants renferment leur application à l'expansion des corps accompagnée ou non de travail mécanique extérieur, à l'écoulement des fluides, au mouvement des projectiles dans les armes à feu, aux machines thermiques.

Dans la rédaction de plusieurs parties, j'ai pu m'aider des ouvrages de MM. Turazza, Hirn, Verdet, Combes, auxquels j'ai fait des emprunts. Pour ce qui concerne le mouvement des projectiles, j'ai été réduit à mes seules ressources. En 1860 l'Académie des sciences de Bruxelles proposa, comme sujet de prix, la question suivante : « On demande si le principe de Joule « est applicable aux effets de la poudre dans « les bouches à feu. Dans la négative ou dans « l'affirmative, déterminer les conditions des « mouvements des gaz produits par la défla-

« gration de la poudre dans l'âme des bouches « à feu et, subsidiairement, dans d'autres cir- « constances. » Mais il paraît que ce concours n'a pas eu de résultat.

La détermination du mouvement des gaz de la poudre dans les bouches à feu, même en n'ayant point égard à la chaleur disparue pendant le phénomène, est une question très-ardue sur laquelle se sont exercés les géomètres les plus illustres, tels qu'Euler et Lagrange, et de savants artilleurs, parmi lesquels il me suffira de citer M. le général Piobert. Depuis que de nouvelles idées sur la chaleur ont été introduites dans la science, c'est une question à reprendre.

Je sens tout ce que peut avoir d'imparfait la solution que j'en donne dans le chapitre VII. Ceux qui connaissent les difficultés dont elle est hérissée, l'accueilleront, je l'espère, avec indulgence.

Turin, avril 1865.

PAUL de SAINT-ROBERT.

# PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE

## CHAPITRE I.

### INTRODUCTION.

1. La nature intime de la chaleur ne nous est point connue; autrefois on y voyait un fluide matériel, impondérable, susceptible de se combiner avec la substance des corps; aujourd'hui on y voit l'effet d'un simple mouvement des particules des corps.

Ces hypothèses ou d'autres qu'on pourrait former sur la nature de la chaleur, ne sont point nécessaires pour en établir la théorie. L'examen attentif des faits que l'observation et l'expérience nous fournissent, aidé du puissant instrument de l'analyse mathématique, suffit pour établir les lois auxquelles ses effets sont assujettis, sans invoquer aucune hypothèse sur sa nature intime.

Nous regarderons donc la chaleur comme un principe dont nous ignorons la nature et nous ne nous occuperons que de ses effets.

2. Les effets principaux de la chaleur sont de deux ordres: les premiers consistent dans son passage d'un corps aux autres corps, à distance ou au contact, et d'une partie aux autres parties du même corps; les seconds se rapportent aux mouvements produits et aux obstacles surmontés par son action.

La théorie de la chaleur comprend donc deux parties: l'une relative aux lois de sa communication de proche en proche dans l'intérieur des corps et à distance entre des corps différents; l'autre qui concerne la détermination des effets mécaniques produits par la chaleur dans les corps.

La première partie a été traitée par Fourier [1], par Poisson [2], par Lamé [3] sous le titre de *Théorie analytique de la chaleur*. La seconde n'a été traitée que dans ces derniers temps et a reçu le nom de *Théorie dynamique* ou *mécanique de la chaleur*, ou plus brièvement de *Thermodynamique*.

On pourrait appeler la première, *Théorie de la propagation de la chaleur*, et la seconde, *Théorie de la transformation de la chaleur*: car nous verrons. par la suite, que dans tous les effets mécaniques de la chaleur, il y a toujours conversion de chaleur en travail mécanique, et *vice versa* de travail en chaleur.

(1) Fourier (Joseph) né en 1768 à Auxerre, mort en 1830.
(2) Poisson (Siméon Denis) né en 1781 à Pithiviers, mort en 1840.
(3) Lamé (Gabriel) né en 1795 à Tours.

Nous nous en tiendrons à la dénomination de *Thermodynamique*, en la définissant — la science qui traite des effets mécaniques dus à la chaleur, et de la chaleur produite par les agents mécaniques.

Ses principaux fondateurs sont : Sadi Carnot [1] (1824), et MM. Mayer [2] (1842), Joule [3] (1843), Thomson [4], Rankine [5], Clausius [6], etc. (Voyez la liste des principaux ouvrages qui ont paru sur la Thermodynamique).

3. La température est un effet de la chaleur indiqué par l'accroissement du volume d'un corps déterminé. Nous supposerons que ce corps soit l'air, et que l'unité de température soit la centième partie de l'accroissement d'un volume d'air, maintenu toujours sous la même pression, en passant du terme de la glace fondante à celui de l'ébullition de l'eau sous la pression barométrique ordinaire de $0^m,76$. De sorte que la température d'un corps sera le nombre de degrés que marquera un thermomètre à air mis en contact du corps, lorsque l'équilibre calorifique sera établi

(1) Carnot (Sadi), fils du célèbre Carnot, né en 1796 à Paris, capitaine du génie, décédé en 1832.

(2) Mayer (Jules Robert), né en 1814 à Heilbronn, médecin.

(3) Joule (James Prescott), né en 1818 à Manchester.

(4) Thomson (William), professeur à Glasgow.

(5) Rankine (William John Macquorn), né en 1820 à Edimbourg, ingénieur civil à Glasgow.

(6) Clausius (Rodolphe Jules Emmanuel), né en 1822 à Cöslin, Poméranie, professeur à Zurich.

entre les deux corps, ce qui aura lieu lorsque le thermomètre sera devenu stationnaire.

Pour que le thermomètre marque exactement la température d'un corps, il faut que, pendant toute la durée de son contact avec celui-ci, la quantité de chaleur qu'il lui enlève ou qu'il lui communique soit insensible; ce qui exigerait que cet instrument eût une masse infiniment petite en comparaison de celle du corps. On peut imaginer que pendant toute la durée du contact, la chaleur de toutes les parties du corps soit entretenue, par un moyen quelconque, dans un état permanent, et alors la température sera celle qu'indiquera le thermomètre, quelles que soient la masse de cet instrument et la durée de l'expérience.

Tout corps peut servir de thermomètre et indiquer par sa dilatation la température; mais comme tous les corps ne suivent pas la même loi par rapport à leur dilatation, on devra, afin que les thermomètres soient comparables, graduer le thermomètre, formé de la substance spéciale qu'on emploie, en le comparant avec un thermomètre à air. On aura de cette manière un thermomètre à divisions inégales en longueur. Ou bien, si l'on retient les divisions égales, on devra comparer l'instrument qu'on emploie avec un thermomètre à air, et construire une table qui donnera les corrections à faire pour ramener ses indications à celles du thermomètre à air.

Dans les températures ordinaires, la marche du thermomètre à mercure est à peu près la même que celle du thermomètre à air; mais ces deux instruments s'écartent l'un de l'autre dans les hautes températures, l'appareil à mercure étant en avance sur l'instrument à air.

Les variations de chaleur dans un corps peuvent être indiquées par un autre phénomène. Au lieu d'entretenir constante la pression de l'air dont le thermomètre est formé et d'observer son accroissement de volume, on pourrait observer l'accroissement de force élastique de l'air en ne lui permettant point de changer de volume. On prendrait alors pour degré de température le centième de l'accroissement qu'éprouve la force élastique de l'air mis successivement en contact parfait avec la glace fondante et avec les vapeurs qui se dégagent de l'eau bouillante sous la pression atmosphérique ordinaire de $0^m, 76$.

L'expérience prouve que les indications d'un pareil thermomètre fondé sur l'accroissement d'élasticité de l'air à volume constant, s'accordent avec celles du thermomètre ordinaire, fondé sur l'accroissement de volume à pression constante.

4. Le thermomètre ne nous apprend rien sur la quantité de chaleur absorbée ou rejetée par un corps qui se chauffe ou se refroidit: il nous définit seulement l'état calorifique d'un corps. Cependant on conçoit que la chaleur, comme toutes les autres quantités, soit susceptible d'être représentée par des nombres.

Il est évident, par exemple, que la chaleur développée par la combustion de 1 kilogr. de charbon est la moitié de celle dégagée par 2 kilogr., et le tiers de celle produite par 3 kilogr., etc. Donc des quantités de chaleur peuvent être inégales et se comparer entre elles, comme les quantités de toute autre nature qu'on soumet au calcul.

Le moyen le plus direct de découvrir ces rapports consiste à employer la chaleur qu'on veut mesurer à produire un même effet toujours identique, dont la répétition puisse lui servir de mesure.

L'effet qu'on a choisi est l'élévation de température de 1 degré, à partir de la glace fondante, de 1 kilogramme d'eau. Une quantité double ou triple d'eau exigera évidemment une quantité double ou triple de chaleur pour passer de la température de la glace fondante à 1 degré au-dessus ; de sorte qu'on évaluera la proportion de la chaleur, qu'on ne peut voir, par la quantité d'eau qu'on peut peser.

Nous prendrons donc pour unité de chaleur la quantité inconnue de ce principe, qui est nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau à partir de la glace fondante. Cette quantité a reçu le nom de *calorie*.

Ainsi la quantité de chaleur exprimée par un nombre $Q$ contient un nombre $Q$ de fois la quantité nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogr. d'eau, pris à la température de la glace fondante.

Quand on dit que la glace exige 79 calories pour se fondre, il faut entendre par là que la chaleur nécessaire pour fondre 1 kilogr. de glace est égale à celle qu'il faudrait communiquer à 79 kilogr. d'eau, à la température de la glace fondante, pour en élever la température de 1 degré.

5. Tous les corps de la nature, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, varient de volume par des changements dans leur température et leur pression. Il doit donc exister entre le volume $v$, la température $t$, et la pression $p$, une relation telle que deux de ces quantités étant déterminées, l'autre s'ensuive; si l'on prend deux d'entre elles, par exemple, $v$ et $t$, comme variables indépendantes, l'autre $p$ pourra être considérée comme fonction de celles-ci. De sorte qu'on pourra poser

$$p = f(v, t).$$

Cette équation pourra être appelée l'équation de dilatabilité et d'élasticité du corps, et elle constituera son caractère spécifique.

Des expériences directes sur l'élasticité et sur la dilatabilité des corps peuvent faire connaître la nature de la fonction $f$. La connaissance de cette fonction nous est acquise pour les gaz et pour les vapeurs.

6. La loi de Mariotte, combinée avec celle de Gay-Lussac, conduit à la relation existante entre $p$, $v$, $t$ dans les gaz permanents.

La loi de Mariotte établit que pour un gaz qui reste à la même température, le volume varie en raison inverse de la pression.

D'après cela, soit $v$ le volume en mètres cubes de 1 kilogr. d'un gaz quelconque, $p$ sa force élastique, mesurée par la pression en kilogr. exercée sur un mètre carré. La température restant la même, désignons par $v'$, $p'$ ce que deviendront le volume et la pression dans un autre état du même poids de gaz ; nous aurons

$$\frac{v}{v'} = \frac{p'}{p} \text{ ou } p\,v = p'\,v'.$$

La loi de Gay-Lussac établit que, la pression restant la même, lorsque la température varie, le volume prend des accroissements égaux pour des augmentations égales de température. Ainsi $v_0$ étant le volume au point de départ de la graduation de l'échelle thermométrique, on a

$$v = v_0\,(1 + \alpha\,t)$$

où $\alpha$ désigne le coefficient de dilatation qui dépend du point de départ et de l'échelle thermométrique.

En combinant les deux lois précédentes on trouve la relation entre $p$, $v$, $t$. Soient $p'$, $v'$, $t'$ ce que deviennent ces trois quantités dans un autre état du même gaz. Imaginons un état intermédiaire dans lequel le volume $v_1$ réponde à la première température $t$ et à la seconde pression $p'$.

La loi de Mariotte donne, à cause de la température commune,

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p'}{p};$$

et la loi de Gay-Lussac, à cause de la pression commune,

$$v_1 = v_0(1 + \alpha t)$$

et

$$v' = v_0(1 + \alpha t')$$

où $v_0$ représente le volume du gaz à la température zéro et à la pression $p'$. On tire de là

$$\frac{v_1}{v'} = \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}.$$

En multipliant par la valeur de $\frac{v}{v_1}$, on conclut

$$\frac{v}{v'} = \frac{p'}{p} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'},$$

ou bien

$$\frac{p v}{1 + \alpha t} = \frac{p' v'}{1 + \alpha t'}.$$

Il en résulte que la quantité

$$\frac{p v}{1 + \alpha t}$$

est une constante, tant qu'il s'agit d'une même nature de gaz. Nous pourrons donc poser, en faisant $\frac{1}{\alpha} = a$, l'équation

$$p v = R(a + t),$$

en nous rappelant que la constante $R$ varie quand on passe d'un gaz à un autre de nature différente.

Pour déterminer cette constante, une seule expérience suffit pour chaque espèce de gaz. On a trouvé, par exemple, que le rapport du poids du mercure à celui de l'air, à la température de la glace fondante, sous la pression de $0^m,76$, à $45°$ de latitude et au niveau de la mer, est 10517,3.

Si nous désignons par $P$ le poids du mètre cube de mercure, par $\Pi$ le poids du mètre cube d'air, nous aurons

$$p = 0,76.P,$$

$$v = \frac{1}{\Pi}.$$

donc

$$pv = 0,76.\frac{P}{\Pi} = 0,76 \times 10517,3$$

En adoptant pour point de départ de l'échelle thermométrique le point de la glace fondante, on a

$$\alpha = \frac{1}{274}$$

d'où

$$a = 274.$$

Par conséquent, on aura, pour l'air atmosphérique,

$$R = \frac{pv}{a} = \frac{0,76.\ 10517,3}{274} = 29,172.$$

Pour un autre gaz la valeur de $R$ sera réciproque à sa pesanteur spécifique.

Dans la formule

$$p v = R (274 + t)$$

$274 + t$ est la température comptée à partir d'un point qui se trouve à 274 degrés au-dessous du point de la congélation de l'eau. Si nous convenons de prendre ce point pour le zéro de l'échelle thermométrique, nous aurons simplement

$$p v = R t.$$

C'est sous cette forme que nous emploierons toujours l'équation de dilatabilité et d'élasticité des gaz, en nous rappelant que la température est comptée à partir d'un point au-dessous de la fusion de la glace d'un nombre de degrés égal à la valeur réciproque du coefficient de dilatation. Pour distinguer la température ainsi définie de la température ordinaire qui part de la glace fondante, on l'appelle *température absolue*, et son point de départ *zéro absolu*.

Nous verrons plus loin la raison de ces dénominations. Pour le moment nous ne les adopterons que comme une simplification dans l'écriture des formules.

7. La relation entre la pression d'un corps, son volume et sa température prend une forme toute particulière au moment où le corps change d'état, soit qu'il passe de l'état liquide à l'état de vapeur, soit qu'il passe de l'état solide à l'état liquide.

Nous allons entrer dans quelques détails à cet égard, en commençant par le passage de l'état liquide à l'état de vapeur.

Soit un vase rempli d'un kilogramme d'eau ou de tout autre liquide dont on puisse faire varier la capacité; par exemple, un cylindre dans lequel se meut un piston, joignant hermétiquement les parois et qui est primitivement appliqué sur la surface liquide.

Tout l'ensemble étant à une température déterminée, et que nous supposons entretenue constante par une source indéfinie de chaleur, si l'on augmente la capacité du vase en élevant le piston, une partie du liquide se réduira en vapeur qui remplira l'espace laissé libre par le déplacement du piston et exercera sur les parois une certaine pression.

À mesure que le piston s'élèvera, de nouvelles portions du liquide se vaporiseront, mais la pression demeurera constante, tant qu'il restera quelque partie du liquide dans le vase.

Si l'on diminue la capacité du vase par l'abaissement du piston, une partie de la vapeur se liquéfie; mais celle qui remplit l'espace libre au-dessous du piston conserve invariablement la même pression.

Nous supposons, bien entendu, que, pendant ces changements de volume, la température de tout l'ensemble est maintenue absolument invariable au moyen d'additions ou de soustractions de cha-

leur empruntée ou cédée à la source extérieure de chaleur.

A partir du moment où tout le liquide est réduit en vapeur, si l'on continue à augmenter l'espace, la température étant toujours maintenue constante, aucune portion nouvelle de vapeur ne pouvant plus s'ajouter à celle qui est déjà formée, celle-ci se dilatera et sa pression diminuera en même temps que sa densité.

Ainsi la force élastique de la vapeur est indépendante du volume tant que la vapeur est en contact avec le liquide. Mais à partir du moment où le liquide est vaporisé entièrement la force élastique varie avec le volume.

Si nous répétons les mêmes opérations à diverses températures maintenues constantes pendant chaque épreuve, nous trouvons dans chaque cas que la vapeur prend une pression constante, qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Il en résulte que la vapeur au contact du liquide dont elle émane, à une température donnée $t$ entretenue constante, possède une force élastique et exerce une pression $p$ dépendant uniquement de cette température ; de sorte que nous aurons

$$p = F(t).$$

De même le poids spécifique de la vapeur ne dépend que de la température, de sorte qu'en

désignant par $\varpi$ ce poids spécifique, nous aurons une relation

$$\varpi = \varphi(t).$$

Cette pression et ce poids spécifique sont les plus grands sous lesquels la vapeur puisse exister à la température fixe $t$: car toute tentative d'augmenter la pression ou de réduire le volume n'a d'autre résultat que la liquéfaction de la vapeur. Cette pression est en outre la plus petite sous laquelle la substance puisse exister à l'état liquide à la température donnée, car une réduction de pression aurait pour résultat de faire passer la totalité du liquide à l'état de vapeur.

Lorsque la vapeur emprisonnée dans le vase n'est pas en contact avec le liquide qui lui a donné naissance, en faisant varier son volume, on fait aussi varier sa pression. Dans ce cas on a une relation.

$$p = f(v.\ t)$$

entre les trois quantités $p$, $v$ et $t$, sur laquelle nous ne possédons pas de notions expérimentales précises, mais qui ne s'écarte pas beaucoup de celle qui convient aux gaz, du moins quand la vapeur n'est pas trop près du terme de sa liquéfaction.

Pour distinguer les deux états sous lesquels la vapeur se présente, on donne le nom de vapeur *saturée* ou à l'état de *saturation* ou encore *au maximum de tension* à la vapeur qui possède

la plus grande force élastique et la plus grande densité qu'elle puisse avoir à la température à laquelle elle est exposée, et l'on donne le nom de vapeur *surchauffée* à celle qui a une force élastique inférieure à son *maximum*.

Il y a deux moyens d'amener à l'état de saturation une vapeur surchauffée : 1° en la comprimant, à température constante, car alors la tension augmente jusqu'à devenir égale à la force élastique *maximum*, ce qui arrive au moment où la vapeur va commencer à se liquéfier ; 2° en diminuant sa température sans changer sa pression, car il arrivera un moment où la vapeur commencera à se liquéfier; à ce moment précis la vapeur aura la plus grande pression et la plus grande densité compatibles avec la température : en continuant à diminuer la température la pression ne pourra plus rester invariable. Il en résulte que la vapeur surchauffée peut toujours être considérée comme provenant de l'échauffement de la vapeur saturée à une température moindre et sous la même pression, qui se serait dilatée en même temps qu'elle recevait de la chaleur. C'est ce qui justifie sa dénomination.

La relation qui existe entre la température et la pression des vapeurs saturées de différentes substances a été le sujet de plusieurs séries d'expériences, dont les plus récentes et les meilleures sont celles de M. Regnault, qui a donné des tables numériques des forces élastiques de la vapeur

d'eau et d'autres liquides pour différentes températures. M. Rankine a proposé pour représenter les observations de M. Regnault la formule

$$\log p = A - \frac{B}{t} - \frac{C}{t^2},$$

où $p$ est la force élastique de la vapeur, $t$ la température absolue, $A$, $B$, $C$ trois constantes à déterminer pour chaque substance. Le logarithme est vulgaire.

La formule inverse pour calculer la température absolue, la pression étant donnée, est

$$t = \frac{1}{\sqrt{\frac{A - \log p}{C} + \frac{B^2}{4C^2}} - \frac{B}{2C}}$$

Les constantes ont les valeurs suivantes, les pressions étant en kilogrammes sur le mètre carré, et les températures en degrés centigrades.

| FLUIDE | $A$ | $\log B$ | $\log C$ | $\frac{B}{2C}$ | $\frac{B^2}{4C^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Eau . . . . . . . | 8.9477 | 3.1811430 | 5.0881857 | 0.0061934 | 0.000038358 |
| Alcool . . . . . . | 8.6593 | 3.0570610 | 5.2426805 | 0.0032610 | 0.000010634 |
| Éther . . . . . . | 8.2618 | 3.0596504 | 4.7065130 | 0.011275 | 0.00012712 |
| Sulfure de Carbone . | 8.0324 | 3.0520049 | 4.7078426 | 0.011044 | 0.00012197 |
| Mercure. . . . . . | 8.6577 | 3.4675637 | | | |

8. Le passage des corps de l'état solide à l'état liquide donne lieu à des phénomènes analogues à ceux de la vaporisation.

Lorsqu'on fait fondre un corps, en l'exposant à la chaleur, on observe toujours que la température demeure invariable depuis le moment où la fusion commence jusqu'à celui où elle est complète.

Nous devons en conclure que la température est indépendante du volume et qu'elle est fonction de la pression seule, tant qu'il existe simultanément du liquide et du solide qui lui a donné naissance.

Nous pourrions donc, tout aussi bien que pour la vapeur, distinguer un liquide *saturé* et un liquide *surchauffé*. Le liquide saturé est celui qui, sous une même pression, se solidifie partiellement, par suite de la moindre soustraction de chaleur; sous la pression d'une atmosphère, par exemple, l'eau est saturée à 0°. Le liquide surchauffé, au contraire, est celui auquel, sous une pression constante, il faut soustraire d'abord une certaine quantité de chaleur, avant qu'il ne commence à se solidifier: l'eau, qui, sous une atmosphère de pression, possède une température supérieure à 0°, est donc toujours surchauffée.

Pour chaque pression à laquelle un liquide est soumis, il existe une température de saturation, ou, comme on dit ordinairement, une température de fusion particulière.

Ainsi que pour les vapeurs, il existe entre la pression et la température de saturation ou de fusion une relation telle que

$$p = \mathfrak{F}(t)$$

différente pour chaque corps.

Au delà et en deçà du point de fusion, la pression ne sera plus indépendante du volume, et on aura, en général

$$p = f(v, t)$$

9. De tout ce que nous venons de dire, il résulte que, dans chaque corps de la nature, il existe une relation

$$p = f(v, t)$$

entre le volume $v$, la température $t$ et la pression $p$, relation qui se réduit à

$$p = \mathfrak{F}(t) \text{ ou à } p = F(t)$$

à l'instant où le corps change d'état, qu'il passe de l'état solide à l'état liquide, ou de celui-ci à l'état de vapeur, cette seconde équation ayant lieu entre les valeurs de $v$ correspondantes au commencement et à la fin du changement d'état.

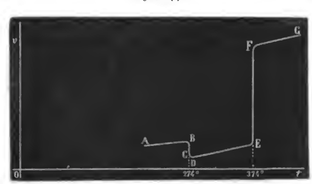
Afin de se former une idée claire de la marche de la fonction

$$p = f(v, t),$$

il est convenable de considérer la surface courbe

qu'elle représente. Pour fixer les idées, prenons pour exemple l'eau, corps qu'on connaît le mieux; portons sur un axe 0 *t* les températures (fig. 1), et sur un axe 0 *v* les volumes correspondants de 1 kilogr. d'eau, sous la pression de 0$^m$, 76 de mercure. Au-dessous du point de fusion, la relation entre le volume et la température est figurée par une ligne qui diffère très-peu d'une droite; à 274° la courbe devient verticale; après que tout le kilogr. de glace est fondu, la courbe s'abaisse et atteint un minimum en *D* à 278°, après quoi elle remonte. Arrivé à 374° la courbe devient verticale entre les valeurs de *v* correspondantes aux volumes occupés par 1 kilogr. d'eau liquide et par 1 kilogr. de vapeur. Enfin à des températures plus élevées la courbe devient à peu près une droite.

Figure 1 (1).




(1) Cette figure n'est que démonstrative: une courbe, en proportions exactes, représentant la marche de la dilatation de l'eau, dans ses divers états, exigerait une feuille de dimensions énormes.

Pour une autre pression, c'est-à-dire pour une autre valeur de $p$, on aura une autre courbe analogue à la courbe $ABCDEFG$, seulement les deux parties verticales seront à une distance différente de l'origine: la partie $EF$ s'éloignera de l'origine à mesure qu'on fera croître $p$, au-dessus d'une atmosphère, et la partie $BC$ s'en approchera.

L'ensemble de toutes les courbes de niveau correspondantes aux diverses valeurs de $p$ donnera la surface courbe qui est le lieu géométrique de l'équation de dilatabilité et d'élasticité de la substance.

On voit que la surface courbe est cylindrique dans les deux parties $BC$ et $EF$. Les sections droites de ces deux surfaces cylindriques auront pour équations

$$p = \mathfrak{F}(t)\,,\ p = F(t).$$

Pour des valeurs très-grandes de $t$ la vapeur se comporte comme un gaz, et alors son équation doit se réduire à la forme

$$pv = Rt.$$

C'est l'équation d'un paraboloïde hyperbolique. Donc la surface courbe qui représente la relation entre le volume, la pression et la température

doit se confondre pour des températures très-grandes avec un paraboloïde hyperbolique.

La pression d'un corps ne pouvant devenir négative, la surface dont il s'agit ne peut pas passer au delà du plan coordonné des $tv$ correspondant à une pression nulle.

Tout porte à croire, comme nous le verrons par la suite, que pour tous les corps une pression nulle correspond à une température $t = 0°$, c'est-à-dire au point que nous avons nommé le zéro absolu.

Cela étant, la surface courbe, qui exprime la relation entre la pression, le volume et la température des corps, se termine au plan coordonné des $tv$, et le rencontre suivant l'axe $0v$.

Cette surface, bien que différente pour chaque corps de la nature, a cela de commun pour tous qu'elle est terminée d'un côté au plan coordonné des $tv$, et qu'elles s'étend de l'autre côté à l'infini, en se confondant avec un paraboloïde hyperbolique.

10. La considération du travail produit par l'expansion des corps sera fort souvent employée dans tout ce qui va suivre; il convient donc d'exposer ici la manière de l'évaluer.

Concevons qu'un corps de volume $v$, terminé par une surface quelconque, se dilate en exerçant par tous les points de celle-ci une pression normale égale. Désignons par $d\alpha$ un élément de la surface à un instant quelconque; par $p$ la

pression rapportée au mètre carré que ce même élément exerce; cette pression sur l'élément *da* sera

$$p\,da:$$

cette force *pda* agira au centre de gravité de la surface *da*, et dans la direction de la normale.

En représentant par *dr* la petite longueur interceptée sur cette normale, entre la surface qu'on considère à un certain instant et la surface considérée à l'instant suivant, l'élément de travail produit par la pression *pda*, pendant un temps infiniment petit, sera

$$pdadr;$$

cet élément ayant le signe plus, quand le déplacement *dr* se fait du dedans au dehors, et le signe moins dans le cas contraire.

Le travail total produit dans ce même temps infiniment petit pour toutes les pressions exercées sur la surface, sera l'intégrale de

$$pdadr$$

étendue à toute la surface. Comme nous admettons que la pression *p* est la même pour tous les points de la surface à un instant donné, ce travail a pour expression:

$$p\int dadr.$$

Si l'on conçoit des normales qui entourent l'élément *da*, la portion de volume comprise entre

les deux surfaces consécutives et la surface presque cylindrique formée par ces normales, aura pour expression à la limite, le produit

$$dadr\,;$$

ainsi

$$\int dadr$$

sera l'élément d'accroissement du volume total: on aura donc

$$\int dadr = dv\,,$$

l'élément *dadr* devant être pris négativement quand le déplacement *dr* se fait du dehors au dedans, en sens contraire de la pression.

Mais on a vu qu'il fallait prendre les signes de la même manière pour l'élément du travail; ainsi, en désignant par $T$ ce travail, on a toujours, quel que soit le signe,

$$d\,T = p\,dv,$$

d'où

$$T = \int p\,dv\,;$$

résultat qui montre que le travail total, produit par l'expansion du corps, ne dépend ni de la forme de la surface ni de son mouvement dans l'espace;

il résulte seulement de la manière dont la pression varie avec le volume, et des valeurs de ce volume au commencement et à la fin du mouvement.

La pression $p$ pourra être ou constante ou variable avec $v$ ; quoi qu'il en soit, le travail moteur produit ne dépendra que de la relation entre $p$ et $v$, et de la première et de la dernière valeur de $v$.

Si $p$ est constant, on a, en désignant par $v_0$ et $v_1$ la première et la dernière valeur de $v$,

$$T = p \int dv = p\,(v_1 - v_0).$$

## CHAPITRE II.

### PRINCIPES FONDAMENTAUX.

—

11. Nous appellerons *source de chaleur à une température donnée* un corps duquel on peut soutirer ou sur lequel on peut verser une quantité quelconque de chaleur sans lui faire changer de température, corps qui pourra, par son contact, porter à sa température un autre corps sur lequel on opère. C'est le cas des parois de la chaudière dans une machine à vapeur, ainsi que de son condenseur ou réfrigérant.

On peut concevoir que la source se maintienne d'elle-même à une température constante, quoique pouvant perdre ou acquérir certaines quantités de chaleur. Il suffit pour cela d'imaginer que la source

soit un mélange de vapeur et de liquide à la température de vaporisation, ou encore un mélange d'un liquide et du solide dont il provient à la température de fusion: car ces mélanges peuvent, comme on sait, fournir ou recevoir de la chaleur sans changer de température.

12. L'état d'un corps quelconque est parfaitement déterminé lorsqu'on connaît son volume $v$ et la pression $p$ qu'il exerce à sa surface. Traçons deux axes rectangulaires, et convenons de porter les volumes $v$ comme abscisses, et les pressions $p$ comme ordonnées; il est clair que l'état du corps sera représenté par un point tel que $P$ (fig. 2).

Figure 2

Une succession d'états divers infiniment voisins constituera une courbe telle que $P_0 P P_1$. Cette courbe exprimera la loi qu'ont pu suivre les valeurs simultanées du volume et de la pression entre un état initial ($v_0$, $p_0$) et un état final ($v_1$, $p_1$).

On conçoit que pour amener le corps de l'état initial $P_0$ à l'état final $P_1$, en lui faisant parcourir la courbe $P_0$ $P$ $P_1$, on ait dû emprunter à des sources certaines quantités de chaleur et en verser d'autres quantités sur d'autres sources.

Le corps, pendant les changements graduels de volume qu'il a éprouvés en parcourant la courbe

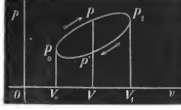
$P_0$ $P$ $P_1$, développera par sa dilatation un travail mécanique exprimé par l'aire $P_0$ $V_0$ $V_1$ $P_1$ ou par l'intégrale

$$\int_{v_0}^{v_1} p\, dv.$$

Il est clair qu'on pourra ramener le corps de l'état exprimé par le point $P_1$ à l'état primitif exprimé par le point $P_0$, en le faisant rétrograder par le même chemin $P_1$ $P$ $P_0$ suivi au rebours ; il suffira pour cela de lui enlever en ordre inverse les quantités de chaleur qu'on lui a transmises successivement dans l'ordre direct. En revenant du point $P_1$ au point $P_0$, la contraction du corps donnera lieu à un travail mécanique négatif représenté par l'aire $P_1$ $V_1$ $V_0$ $P_0$ prise négativement ou par l'intégrale

$$\int_{v_1}^{v_0} p\, dv.$$

Figure 3




Concevons maintenant entre deux états $P_0$, $P_1$ deux courbes différentes $P_0$ $P$ $P_1$, $P_0$ $P'$ $P_1$ (figure 3). Supposons que le corps soit amené de l'état $P_0$ à l'état $P_1$ par le chemin supé-

rieur $P_0\ P\ P_1$, avec une dépense de chaleur totale $Q$; puis, qu'il soit ramené de l'état $P_1$ à l'état primitif $P_0$, par le chemin inférieur $P_1\ P'\ P_0$, en restituant une quantité totale de chaleur $Q'$. En passant par la courbe supérieure le corps produira un travail mécanique, $V_0\ P_0\ P\ P_1\ V_1$; en revenant par la courbe inférieure il fournira un travail résistant ou négatif $V_0 P_0 P' P_1\ V_1$. Ainsi le corps en parcourant le circuit fermé $P_0\ P\ P_1\ P'\ P_0$ aura produit un travail mécanique égal à l'aire de la surface fermée $P_0\ P\ P_1\ P'\ P_0$ et pris une quantité de chaleur égale à $Q - Q'$.

Il est impossible d'admettre que la quantité de chaleur $Q$ que le corps a reçue d'abord en allant de $P_0$ à $P_1$ par $P$, soit égale ou inférieure à la quantité de chaleur $Q'$ qu'il a abandonnée ou restituée en revenant de $P_1$ à $P_0$ en passant par $P'$; car une telle supposition impliquerait la conséquence absurde d'un développement spontané et gratuit de travail mécanique, sans aucune dépense de chaleur, ou la conséquence plus absurde encore d'une production gratuite et spontanée de travail mécanique et de chaleur tout à la fois. On a donc nécessairement

$$Q > Q'.$$

On pourrait objecter à ce raisonnement que les sources d'où l'on tire la quantité totale de chaleur $Q$, pendant le parcours supérieur $P_0\ P\ P_1$, sont à des températures plus élevées que les sources où l'on verse la quantité $Q'$, pendant le parcours

inférieur $P_1$ $P'$ $P_0$ : de sorte que le travail réalisé est produit par le passage de la chaleur des sources plus chaudes aux sources plus froides. C'est ainsi que Sadi Carnot considérait les effets produits par la chaleur. Selon lui, on a

$$Q = Q',$$

et le travail réalisé est produit par la quantité de chaleur $Q$ passant d'une température donnée à une autre plus basse.

Aujourd'hui il est démontré par une foule d'expériences, notamment par celles de M. Hirn sur les machines à vapeur, qu'on a toujours

$$Q > Q',$$

et de plus, que le travail développé est proportionnel à la quantité $Q - Q'$, lorsque le corps qui sert de véhicule à la chaleur revient, après les différentes phases qu'il a subies, à son état primitif. C'est ce qui peut être établi *a priori* par les considérations que nous allons exposer bientôt.

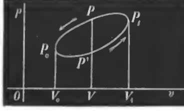
Les changements successifs de volume et de pression dont la courbe $P_0$ $P$ $P_1$ $P'$ $P_0$ est la représentation, peuvent être exécutés dans un ordre inverse. Rien n'empêche qu'en partant du même point $P_0$ on ne fasse parcourir au corps les états successifs $P_0$ $P'$ $P_1$ $P$ $P_0$, dans le sens des flèches de la fig. 4 : il suffit de remplacer les dilatations du corps par des compressions, et réciproquement.

Le travail sera représenté, dans ce cas, par la

même aire $P_0\ P'\ P_1\ P\ P_0$ prise négativement. La chaleur totale puisée aux sources sera $Q'$ et celle versée $Q$.

Par le premier circuit direct $P_0\ P\ P_1\ P'\ P_0$ (fig. 3) on produit une certaine quantité de travail en enlevant à des sources une quantité totale de chaleur $Q$, et en versant à d'autres sources une quantité de chaleur $Q'$. Par le circuit inverse $P_0\ P'\ P_1\ P\ P_0$ (fig. 4) on dépense le travail produit dans le circuit direct, en puisant la quantité de chaleur $Q'$ et en versant la quantité de chaleur $Q$. De la sorte, les deux circuits, l'un direct, l'autre inverse, s'annullent mutuellement et l'on pourrait faire un nombre indéfini d'opérations alternatives de ce genre sans qu'il y eût en somme ni travail produit, ni chaleur consommée et déplacée.

Figure 4




Tout circuit qui peut être parcouru en sens direct et en sens inverse est dit *réversible*.

On donne le nom de *cycle complet d'opérations*, *de cycle fermé*, à toute série d'états successifs d'un corps au bout de laquelle le corps revient à son état initial. Dans un tel cycle la courbe représentative des états successifs du corps est fermée.

Tout cycle qui résulte d'accroissements successifs et de diminutions successives de volume

est réversible. Mais il y a des cycles qui, bien que fermés, ne sont pas réversibles.

Pour en donner un exemple, supposons qu'on laisse tomber un certain poids d'eau, à la température $t_0$, d'un vase supérieur dans un vase à un niveau inférieur. L'eau en tombant acquerra une certaine force vive qui s'éteindra en rencontrant le vase inférieur.

Par le choc contre le vase inférieur et les frottements qui s'ensuivront entre les particules liquides, la température de l'eau montera de $t_0$ à $t_1$. Maintenant mettons cette eau à la température $t_1$ en contact avec une source de chaleur à la température $t_0$; l'eau ne tardera pas à communiquer à la source toute la chaleur engendrée par le choc et les frottements, et à revenir à la température primitive $t_0$.

Puisque l'eau revient après toutes les opérations à son état initial elle parcourt un cycle fermé ; mais ce cycle ne peut être parcouru en sens inverse, car il est impossible d'employer la chaleur recueillie dans la source pour produire une opération inverse du frottement.

En général la production de chaleur par le moyen du frottement se distingue de la production par d'autres moyens mécaniques, tels que la compression des gaz, en ce qu'elle n'est point réversible : en effet on ne peut concevoir un moyen de renverser le procédé du frottement.

13. Cela posé, nous allons démontrer que le

rapport du travail mécanique définitivement réalisé, dans un cycle fermé et réversible, à la quantité de chaleur définitivement dépensée, est un nombre invariable pour tous les corps de la nature et pour tous les cycles imaginables.

Supposons qu'il soit possible d'obtenir, au moyen d'un corps et d'un cycle fermé réversible d'opérations, combinaison que nous désignerons par la lettre $A$, une quantité de travail $T$ avec une dépense définitive de chaleur $q$, telle que le rapport

$$\frac{T}{q}=J$$

et, qu'avec un autre corps et un autre cycle, combinaison que nous désignerons par la lettre $B$, on obtienne une quantité de travail $T'$, avec une dépense définitive de chaleur $q'$ telle que le rapport $\frac{T'}{q'}$ soit égal à $J'$ différent de $J$.

Concevons qu'on répète un nombre $m$ de fois les opérations qui forment le cycle $A$ d'une manière directe, c'est-à-dire de manière à procurer un travail mécanique positif; nous obtiendrons ainsi une quantité de travail mécanique $mT$ avec une dépense totale de chaleur égale à $mq$, et nous aurons, suivant l'hypothèse,

$$mT=Jmq.$$

Supposons maintenant qu'on exécute un nombre $n$ de fois les opérations qui constituent le

cycle $B$, mais en sens inverse de celles du cycle $A$, de manière à dépenser du travail mécanique et à obtenir de la chaleur. Nous dépenserons ainsi un travail mécanique égal à $nT'$, et nous récolterons une quantité $nq'$ de chaleur. Conformément à l'hypothèse, nous aurons

$$nT' = J'n\,q'.$$

En réunissant les $m$ cycles directs aux $n$ cycles inverses, nous aurons, en définitive, dépensé une quantité de chaleur

$$mq - nq',$$

et obtenu une quantité de travail mécanique

$$mT - nT' = Jmq - J'nq'.$$

Si nous choisissons les nombres $m$ et $n$, dont nous sommes maîtres de disposer, de manière qu'ils soient en raison inverse de $q$ et de $q'$, nous aurons

$$mq - nq' = o,$$

c'est-à-dire que la chaleur dépensée sera nulle.

Il faut que le travail mécanique définitivement obtenu

$$mT - nT'$$

soit également nul, car la supposition contraire impliquerait la production gratuite ou la destruction spontanée de travail mécanique, ce qui est absurde.

Donc on doit avoir

$$mT - nT' = o,$$

en même temps que

$$mq - nq' = o,$$

ce qui ne peut avoir lieu qu'autant que $J'$ ne diffère pas de $J$.

Par conséquent le rapport $\frac{T}{q}$ du travail mécanique obtenu à la quantité de chaleur dépensée est un nombre absolu, invariable, quel que soit le corps de la nature dont on se sert pour produire du travail au moyen de l'expansion et de la contraction, et quelle que soit la série des modifications successives auxquelles on le soumet, pourvu qu'elle puisse être parcourue dans les deux sens direct et inverse, et pourvu que le volume et la pression, après toutes les variations subies, reviennent l'un et l'autre à leurs premières valeurs.

Lorsque le cycle qui sert à la conversion du travail mécanique en chaleur, bien que fermé, n'est point réversible, comme dans le cas mentionné plus haut, où la conversion se fait au moyen du frottement, on conçoit que le rapport du travail dépensé à la chaleur produite doit encore être invariable. En effet on peut imaginer que la chaleur obtenue par le frottement vienne se consommer dans une machine thermique parfaite. On devra obtenir par son moyen une quantité de travail mécanique parfaitement égale à celle qui a été dépensée dans le frottement pour la produire : car, si elle était plus grande, le mouvement perpétuel serait réalisé; si elle était plus petite on aurait un anéantissement de travail sans production de rien, ce qui est tout aussi absurde qu'une création de travail.

Nous devons donc conclure que la chaleur et le travail mécanique sont mutuellement convertibles, et qu'il existe un rapport invariable entre la chaleur disparue et le travail produit, ainsi qu'entre le travail disparu et la chaleur produite.

Ce rapport invariable entre le travail mécanique et la chaleur est nommé *équivalent mécanique de la chaleur*; nous le désignerons par la lettre $J$ en l'honneur de M. Joule, auquel revient incontestablement le mérite d'en avoir, par l'expérience, déterminé le premier la valeur. La valeur réciproque, $\frac{1}{J}$, que nous désignerons par la lettre $A$, sera *l'équivalent calorifique du travail mécanique.*

Il importe de mettre en garde contre une erreur qu'on commet souvent et qui est la cause de certaines divergences dans l'évaluation de l'équivalent mécanique de la chaleur. Afin que la chaleur produite par une dépense de travail mécanique puisse être considérée comme l'équivalent du travail, il est indispensable qu'aucun autre effet ne soit produit par le travail disparu. De même quand une quantité de travail mécanique est produite par une dépense de chaleur, il est nécessaire qu'aucun autre effet ne soit produit que celui que l'on considère principalement. Si ces conditions ne sont pas remplies complétement l'équivalence n'existera plus entre le travail et la chaleur.

Il faut donc absolument que le corps qui sert d'intermédiaire à la transformation mutuelle

de la chaleur et du travail, revienne exactement à son état primitif, après toutes les modifications qu'il a subies, ou, en d'autres termes, il faut que le cycle parcouru par le corps soit fermé. Si, au lieu de considérer un cycle fermé, on se borne à un cycle non fermé, on trouvera pour l'équivalent mécanique de la chaleur une valeur d'autant plus petite qu'on s'arrêtera à un état du corps plus éloigné de l'état du départ. Ceci explique les valeurs trop petites de l'équivalent trouvées par des personnes qui n'ont pas eu égard à ces considérations.

Si l'on réfléchit à l'ordre d'idées qui nous a amenés à établir le principe fondamental de l'équivalence du travail mécanique et de la chaleur, on voit que ce principe est une conséquence nécessaire de l'axiome que, dans l'ordre actuel des choses, une puissance physique ne peut être anéantie ni tirée du néant. Celui qui ne voudrait pas admettre la nécessité de cet axiome, devrait considérer le principe en question comme le résultat de l'expérience.

En effet des expériences variées de toutes les manières, instituées par nombre de personnes, ont mis hors de doute qu'il existe réellement un rapport invariable entre le travail mécanique dépensé et la chaleur produite, et que ce rapport est à peu près égal à 430 kilogrammètres pour chaque calorie. M. Joule, en comparant la chaleur développée par le frottement mutuel des parti-

cules d'un liquide avec le travail mécanique dépensé pour produire ce frottement, avait trouvé

$$J = 423{,}55 \text{ kilogrammètres}$$

D'après des expériences plus récentes, il paraît que ce chiffre doit être augmenté et porté à 432 ou 433, chiffres dont le premier a été obtenu par M. Hirn au moyen du frottement de l'eau, et le second par MM. Tresca et Laboulaye au moyen de l'écoulement de l'air.

14. Dans tous les cas où la chaleur produit du travail par l'intermédiaire d'un agent qu'on dilate et que l'on comprime successivement et qui reprend à la fin des opérations son état initial, celui-ci absorbe, en parcourant le chemin supérieur $P_0 P P_1$ (fig. 5), des quantités de chaleur de diverses sources de chaleur, et verse en parcourant le chemin inférieur $P_1 P' P_0$ des quantités de chaleur dans d'autres sources qui doivent évidemment être à des températures moins élevées que les premières.

La quantité totale de chaleur que l'agent intermédiaire prend aux sources plus chaudes n'est point rendue intégralement aux sources plus froides, comme le croyait Carnot; une partie disparaît et se transforme en travail, qui est représenté par l'aire de la surface du circuit fermé $P_0 P P_1 P' P_0$, d'après le principe de l'équivalence dont nous venons de nous occuper et qui a été énoncé pour la première fois par M. Mayer et démontré expérimentalement par M. Joule.

Si nous appelons $Q_0$, $Q_1$, $Q_2$, .... les quantités de chaleur puisées, pendant un cycle fermé d'opérations, aux sources ayant respectivement les températures $t_0$, $t_1$, $t_2$, .... en convenant de prendre comme négatives les quantités de chaleur versées dans les sources, la quantité de chaleur

$$Q_0 + Q_1 + Q_2 + \dots$$

disparaît et se convertit en travail.

Nous avons démontré qu'en désignant celui-ci par $T$, on a

$$T = J(Q_0 + Q_1 + Q_2 + \dots) .$$

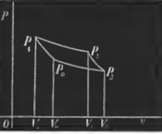
Maintenant nous allons faire voir que si le cycle est réversible on a

$$\frac{Q_0}{f(t_0)} + \frac{Q_1}{f(t_1)} + \frac{Q_2}{f(t_2)} + \dots = 0 ,$$

$f$ étant la même fonction pour tous les corps de la nature.

Considérons d'abord deux seules sources de chaleur aux températures $t_0$ et $t_1$, $t_0$ étant plus petit

Figure 5



que $t_1$. Imaginons qu'un corps quelconque à la température $t_0$, dont le volume soit représenté par l'abscisse $O\ V_0$ (fig. 5) et la pression par l'ordonnée $V_0P_0$, soit d'abord comprimé par des forces exté-

rieures sans addition ni soustraction de chaleur. Son volume diminuera, tandis que sa pression et sa température augmenteront. Soient $OV_1$, $V_1P_1$ son volume et sa pression quand sa température est devenue $t_1$. Laissons maintenant le corps se dilater, et mettons-le en contact avec une source indéfinie de chaleur à la température $t_1$, de manière à maintenir sa température $t_1$ constante. Soit $Q_1$ la quantité de chaleur que le corps reçoit de la source pendant qu'il passe du volume $OV_1$ et de la pression $V_1P_1$ au volume $OV_2$ et à la pression $V_2P_2$. Isolons actuellement le corps de la source de chaleur à la température $t_1$, et laissons-le se dilater encore sans lui fournir ni lui enlever aucune quantité de chaleur, jusqu'à ce que sa température, qui ira nécessairement en décroissant, soit redevenue égale à $t_0$. Soit $OV_3$, $V_3P_3$ le volume et la pression correspondante. Mettons alors le corps en communication avec une source indéfinie de chaleur à la température $t_0$ qui le maintiendra à cette température, tandis qu'il sera comprimé par l'application de forces extérieures jusqu'à ce qu'il soit revenu à son volume primitif $OV_0$ et par conséquent aussi à sa pression primitive $V_0P_0$, puisque la température $t_0$ est la même qu'à l'origine. Soit $Q_0$ la quantité de chaleur versée dans la source qui a maintenu le corps à la température $t_0$, pendant qu'il était ramené du volume $OV_3$ au volume primitif $OV_0$.

Le résultat définitif du cycle complet par-

couru par le corps sera une quantité de travail mécanique extérieur, mesurée par l'aire du quadrilatère curviligne $P_0\ P_1\ P_2\ P_3$. Pendant le parcours de ce cycle l'agent intermédiaire prend à la source supérieure une quantité de chaleur $Q_1$ et verse dans la source inférieure une quantité $Q_0$; la différence

$$Q_1 - Q_0$$

de ces deux quantités de chaleur aura disparu et sera transformée en travail mécanique, de sorte qu'on aura

$$T = J(Q_1 - Q_0).$$

Si l'on suit la marche inverse, on fera sortir de la source inférieure à la température $t_0$ une quantité $Q_0$ de chaleur, et l'on versera dans la source supérieure à la température $t_1$ une quantité de chaleur $Q_1$. Nous aurons encore l'équation

$$T = J(Q_1 - Q_0);$$

mais ici la quantité de chaleur $Q_1 - Q_0$ aura été produite par le travail développé.

Le rapport entre les quantités $Q_1$ et $Q_0$ de chaleur puisées et versées dans les deux sources est indépendant de la nature de l'agent physique qui opère la transformation de la chaleur en travail entre les deux sources, et ne dépend que des températures de celles-ci.

En effet soit $A$ un corps qui, dans un cycle complet entre les deux sources de chaleur, aux

températures $t_1$, $t_0$, emprunte à la source supérieure ($t_1$) une quantité de chaleur $Q_1$ et amène à la source inférieure une quantité de chaleur $Q_0$. Soit $B$ un autre corps qui, dans un cycle complet entre les deux mêmes sources, emprunte à la première ($t_1$) une quantité de chaleur $Q'_1$ et amène à la seconde ($t_0$) une quantité de chaleur $Q'_0$.

Concevons que le corps $A$ fasse un nombre $m$ de cycles complets et directs entre les deux sources de chaleur données. La quantité de chaleur puisée à la source supérieure ($t_1$) sera $m\ Q_1$, la chaleur versée dans la source inférieure ($t_0$) sera $m\ Q_0$. Le travail mécanique réalisé sera

$$m\ T = J\,(m\ Q_1 - m\ Q_0).$$

Supposons que le corps $B$ exécute un nombre $n$ de cycles complets et inverses entre les deux sources, la chaleur puisée à la source inférieure ($t_0$) sera $n\ Q'_0$, la chaleur versée dans la source supérieure ($t_1$) sera $n\ Q'_1$, et le travail mécanique dépensé

$$n\,T' = J\,(n\,Q'_1 - n\,Q'_0).$$

Prenons les nombres arbitraires $m$, $n$ tels qu'on ait

$$m\ Q_1 = n\ Q'_1\,.$$

Les quantités de chaleur puisées et versées dans la source supérieure ($t_1$), pendant l'ensemble des opérations directes et inverses, se compenseront exactement, et la source supérieure n'aura définitivement ni gagné ni perdu de la chaleur.

La différence des deux quantités de travail produites et dépensées sera

$$m\,T - n\,T' = J\,(n\,Q'_o - m\,Q_o).$$

Supposons maintenant que l'une des deux quantités versées et puisées dans la source inférieure $(t_o)$ soit plus grande que l'autre ; supposons, par exemple, qu'on ait

$$n\,Q_o' > m\,Q_o.$$

de manière qu'il y ait plus de chaleur enlevée à la source inférieure, pendant les cycles inverses de *B*, qu'il n'y en a été déposée pendant les cycles directs de *A*.

En vertu de l'équation précédente, si l'on a

$$n\,Q_o' > m\,Q_o,$$

on doit avoir

$$m\,T > n\,T'\,;$$

c'est-à-dire que le corps *A* produit une quantité de travail plus grande que *B* n'en dépense. Nous pourrions donc ainsi, sans aucune dépense de chaleur de la part de la source supérieure, produire une quantité indéfinie de travail, et en même temps faire sortir de la source inférieure une quantité indéfinie de chaleur en la portant sur une source plus chaude, ce qui est absurde ; car on peut poser en axiome qu'il est impossible de tirer aucun travail mécanique d'une source de chaleur sans faire passer de la chaleur de cette source à une source plus froide.

Si l'on contestait la vérité de cet axiome, il faudrait admettre, comme le fait remarquer M. W. Thomson, dans son premier mémoire sur la théorie dynamique de la chaleur, qu'il est possible de construire une machine auto-motrice produisant un effet mécanique au moyen du refroidissement successif de la terre et de la mer, et cela sans autre limite que l'épuisement total non-seulement de la chaleur terrestre, mais encore de celle de l'univers entier.

Nous devons conclure qu'il est impossible que $n\ Q'_0$ soit plus grand que $m\ Q_0$.

On démontrera de même que $n\ Q'_0$ ne peut être plus petit que $m\ Q_0$ : il suffira pour cela d'imaginer qu'on opère directement avec le corps *B* et inversement avec le corps *A*.

Par conséquent on doit avoir, quels que soient les corps *A* et *B*, l'équation

$$n\ Q'_0 = m\ Q_0,$$

ou

$$\frac{Q_0}{Q'_0} = \frac{n}{m},$$

et puisque, par hypothèse, on a

$$m\ Q_1 = n\ Q'_1,$$

ou

$$\frac{Q_1}{Q'_1} = \frac{n}{m},$$

il en résulte

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{Q'_1}{Q'_0}.$$

Conséquemment le rapport de la chaleur puisée à la source supérieure à la chaleur versée dans la source inférieure, est invariable et indépendant de la nature du corps employé comme intermédiaire entre les deux sources.

Ce rapport ne pourra dépendre que des températures des deux sources, de sorte qu'on pourra écrire

$$\frac{Q_1}{Q_0} = F(t_1, t_0).$$

On peut aller plus loin et démontrer qu'on a

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{f(t_1)}{f(t_0)}.$$

En effet concevons une source de chaleur intermédiaire à la température $t$, telle que

$$t_1 > t > t_0,$$

et faisons agir d'abord le corps qui sert de véhicule à la chaleur, entre $t_1$ et $t$, et ensuite entre $t$ et $t_0$. Le résultat devra être le même que si l'on avait agi d'un seul coup entre $t_1$ et $t_0$.

Or en agissant entre $t_1$ et $t$ on doit avoir entre les chaleurs puisées et versées le rapport

$$\frac{Q_1}{Q} = F(t_1, t);$$

de même entre $t$ et $t_0$, on doit avoir

$$\frac{Q}{Q_0} = F(t, t_0).$$

La multiplication de ces deux rapports donne

$$\frac{Q_1}{Q_0} = F(t_1, t) . F(t, t_0).$$

En opérant d'un seul coup entre $t_1$ et $t_0$, on a

$$\frac{Q_1}{Q_0} = F(t_1, t_0).$$

Il faut donc que la fonction $F$ soit de nature telle qu'on ait

$$F(t_1, t_0) = F(t_1, t) . F(t, t_0),$$

quelle que soit la valeur de $t$; et la question se réduit à déterminer la forme de la fonction $F$ qui satisfait à cette équation.

Pour cet effet, faisons

$$t = t_0$$

dans l'équation à résoudre, elle donnera

$$F(t_1, t_0) = F(t_1, t_0) . F(t_0, t_0),$$

ou bien, en divisant par le facteur commun aux deux membres,

$$1 = F(t_0, t_0).$$

Si maintenant on fait dans la même équation

$$t_1 = t_0,$$

il viendra

$$F(t_0, t_0) = F(t_0, t) . F(t, t_0),$$

ou bien, eu égard au résultat précédent,

$$1 = F(t_0, t) . F(t, t_0);$$

d'où l'on déduit

$$F(t, t_0) = \frac{1}{F(t_0, t)}.$$

En substituant cette valeur dans l'équation proposée, on obtient

$$F(t_1, t_0) = \frac{F(t_1, t)}{F(t_0, t)}.$$

Ce résultat est évidemment compris dans l'expression plus générale

$$F(t_1, t_0) = \frac{f(t_1)}{f(t_0)},$$

dans laquelle la forme de la fonction $f$ n'exige aucune relation présupposée avec la forme de la fonction $F$.

Mais il se pourrait que cette forme fût trop générale. Pour s'en assurer, il suffira de substituer le résultat obtenu dans l'équation proposée. Si par une telle substitution l'équation proposée se réduit à une simple identité, on peut en conclure que c'est précisément la solution la plus générale du problème.

Si, au contraire, l'équation proposée n'était point satisfaite par identité, on aurait à sa place une nouvelle équation entre les fonctions $f(t_1)$, $f(t_0)$, $f(t)$ qu'il s'agirait de résoudre.

Or, en effectuant réellement la substitution, on trouve que l'équation proposée se réduit à l'identité

$$\frac{f(t_1)}{f(t_0)} = \frac{f(t_1)}{f(t_0)}.$$

Par conséquent la solution générale de la question proposée est fournie par la formule

$$F(t_1, t_0) = \frac{f(t_1)}{f(t_0)},$$

dans laquelle la forme de la fonction $f$ est complétement arbitraire.

On aura donc en général pour tous les corps de la nature

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{f(t_1)}{f(t_0)},$$

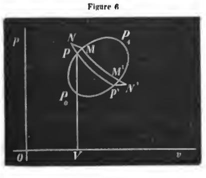
ou bien

$$\frac{Q_1}{f(t_1)} = \frac{Q_0}{f(t_0)}.$$

La fonction $f(t)$ de la température étant commune à tous les corps de la nature, il suffira de la connaître pour un seul.

Il est facile maintenant d'étendre cette proposition à un nombre quelconque de sources de chaleur. Considérons un cycle fermé réversible $P_0\ P\ P_1\ P'\ P_0$ (figure 6) décrit au moyen des expansions et des contractions successives d'un corps qui reçoit de différentes sources aux températures $t_0$, $t_1$, $t_2$, ... les quantités de chaleur $Q_0$, $Q_1$, $Q_2$, ... — Nous considérons comme négatives les quantités de chaleur versées.

Figure 6




Soient $OV$ le volume et $VP$ la pression du corps qui sert d'intermédiaire, en un point quel-

conque du cycle parcouru. Nous pouvons faire passer le corps du point $P$ au point infiniment voisin $M$ en le comprimant d'abord sans addition ni soustraction de chaleur de $P$ en $N$, et le dilatant ensuite à température constante de $N$ en $M$. La chaleur absorbée durant le parcours $NM$ sera $Q$. Arrivé au point $M$, dilatons le corps sans addition ni soustraction de chaleur. Soit $MM'N'$ la courbe déterminée par les extrémités des ordonnées qui mesurent les pressions variables pendant cette dilatation. Prolongeons la courbe pareille $NP$ jusqu'à sa rencontre avec le circuit fermé en $P'$. De ce point traçons la courbe $P'\ N'$ que doit suivre le corps lorsque la température demeure constante.

Si nous faisons parcourir au corps le quadrilatère curviligne infinitésimal $N\ M\ N'\ P'\ N$, nous puiserons à la source supérieure à la température $t$ la quantité de chaleur $Q$, et nous verserons dans une autre source à la température $t'$ une quantité de chaleur $Q'$. D'après le principe démontré plus haut, nous aurons entre ces quantités de chaleur la relation

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{f(t)}{f(t')},$$

ou bien

$$\frac{Q}{f(t)} - \frac{Q'}{f(t')} = 0.$$

A chaque point de la partie supérieure du cycle fermé correspond un point de la partie inférieure, points entre lesquels la relation ci-dessus subsiste.

En additionnant toutes ces relations on obtiendra

$$\frac{Q_0}{f(t_0)} + \frac{Q_1}{f(t_1)} + \frac{Q_2}{f(t_2)} + \ldots = 0.$$

Nous pourrons donc poser comme principe que toutes les fois qu'un corps parcourt un cycle complet d'opérations, en prenant et versant des quantités de chaleur $Q$ à des sources aux températures $t$, on a entre les quantités de chaleur et le travail produit la relation

$$T = J \Sigma Q,$$

$\Sigma$ désignant, comme à l'ordinaire, la somme de toutes les valeurs de $Q$; et entre les quantités de chaleur et les températures des sources où elles sont puisées, quand le cycle est réversible, la relation

$$\Sigma \frac{Q}{f(t)} = 0.$$

La seconde proposition repose sur l'axiome qu'il est impossible de tirer du travail mécanique de la chaleur contenue dans un corps sans disposer d'un autre corps plus froid que lui, sur lequel on puisse faire passer une partie de sa chaleur.

Cet axiome a été employé la première fois par M. W. Thomson, dans son Mémoire *On the Dynamical Theory of Heat* (*Transactions of the Royal Society of Edinburg*, *vol.* XX, *Part* II). M. Clausius, à qui revient le mérite d'avoir établi le pre-

mier sur des principes exacts la proposition dont il s'agit, fonde son raisonnement sur l'axiome *que la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps plus froid dans un corps plus chaud.* Cet axiome ayant été contesté par quelques personnes, nous avons cru préférable employer le genre de démonstration de M. W. Thomson, laquelle nous paraît être à l'abri de toute objection : car il nous semble bien évident que si tous les corps de la nature étaient à la même température, il serait impossible de convertir en travail mécanique aucune partie de la chaleur contenue en eux. La production du travail exige absolument une différence de température ; sans elle la chaleur serait inutile.

## CHAPITRE III.

### ÉQUATIONS FONDAMENTALES.

—

15. L'expérience de tous les instants nous apprend que lorsqu'on communique de la chaleur à un corps, par un moyen quelconque, le corps s'échauffe et en même temps se dilate, de manière à occuper un volume plus considérable que celui qu'il occupait d'abord, sauf quelques exceptions sur lesquelles nous reviendrons bientôt.

La dilatation du corps donne lieu à divers effets : 1° à un *travail intérieur* qui est employé à surmonter les forces provenant des actions mutuelles des molécules qui le composent; 2° à un *travail extérieur* qui est employé à surmonter les forces appliquées extérieurement au corps, forces qui se réduisent ordinairement à des pressions exer-

cées sur la surface du corps, et à la pesanteur qui agit sur toutes ses particules; 3° à une variation dans la somme des forces vives dont les molécules de tous les corps du système sont animées. Cette variation se produit lorsque le corps, dans ses changements de volume, éprouve du dehors une pression qui diffère de sa propre force élastique. Dans ce cas, une partie du travail développé par l'expansion reste dans le corps et dans les corps en contact, sous la forme de force vive, correspondante aux vitesses qu'acquièrent les différents points du système.

Il en résulte que la chaleur communiquée à un corps se divise en quatre parties : une première partie s'ajoute à la chaleur intérieure du corps et y reste à l'état de chaleur ; une seconde partie produit un travail intérieur; une troisième partie développe un travail extérieur; enfin une quatrième partie imprime une force vive.

D'après le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, la somme du travail intérieur, du travail extérieur et de l'accroissement de la demi-force vive sera proportionnelle à la quantité de chaleur dépensée pour produire ces effets; de sorte qu'on aura la quantité de chaleur que coûte cette somme en multipliant celle-ci par l'équivalent calorifique $A$ du travail mécanique.

Si nous désignons donc par $dQ$ la quantité de chaleur communiquée à un corps; par $dH$

l'accroissement de la chaleur; par $d\,I$ l'accroissement du travail intérieur; par $d\,T$ l'accroissement du travail extérieur, y compris le travail dû à la pesanteur; par $d\,F$ l'accroissement de la force vive, on aura

$$d\,Q = d\,H + A\,d\,I + A\,d\,T + \frac{1}{2}A\,d\,F \quad (I).$$

Telle est l'équation générale de la Thermodynamique.

Il s'agit maintenant d'exprimer les différents termes dont se compose le second membre de cette équation en fonction des quantités qui caractérisent chaque corps de la nature.

L'intensité relative des quatre effets produits par la communication de la chaleur varie suivant la nature des corps. Dans les corps solides, la plus grande partie de la chaleur communiquée est employée à écarter les molécules du corps, et le travail extérieur est très-faible, tandis que dans les corps gazeux c'est l'inverse qui a lieu.

Il y a des corps qui font exception à la loi de dilatation et d'échauffement par la chaleur. L'eau, en passant de la température de la glace fondante à celle de 4° au-dessus, au lieu de se dilater se contracte à mesure qu'elle reçoit de la chaleur. Dans ce cas le travail extérieur produit par la chaleur est négatif.

La glace, arrivée à son point de fusion, reste à la même température, quelque chaleur qu'on

lui communique, tant qu'elle n'est pas entièrement liquéfiée, et en même temps elle se contracte en se fondant. Ainsi tous les effets de la chaleur transmise se réduisent, dans ce cas, à un travail intérieur et à un travail extérieur négatif, l'échauffement étant nul.

Nous n'avons point à nous enquérir pour le moment de la cause de ces exceptions ; il nous suffit de remarquer que les trois effets auxquels la transmission de la chaleur donne lieu, varient selon les corps et peuvent être négatifs ou nuls ou positifs.

L'accroissement de la chaleur qui se trouve effectivement dans un corps qui passe d'un état initial à un état final, ne dépend que de ces deux états et nullement du chemin qui a pu être suivi d'un état à l'autre. Pour le démontrer, remarquons d'abord que toutes les fois qu'un corps en partant d'un certain état initial, après avoir parcouru une série de modifications, revient à son état initial, il doit arriver que les accroissements successifs de la chaleur qui se trouve effectivement dans le corps s'entre-détruisent les uns les autres; car en supposant qu'il restât un certain accroissement de chaleur ou positif ou négatif, il en résulterait qu'un corps pourrait contenir diverses quantités de chaleur dans un même état, ce qui est absurde.

De ce qu'à chaque retour d'un corps à son état initial, la chaleur gagnée est nulle, il s'ensuit

que l'accroissement de chaleur résultant d'une modification quelconque dans l'état d'un corps, est parfaitement déterminé par l'état initial et par l'état final, sans qu'on ait besoin de connaître le chemin qui aura été suivi de l'un à l'autre. En effet, si l'on conçoit qu'un corps soit amené successivement par des chemins différents d'un état à un autre, et qu'il soit ramené toujours par le même chemin à son état initial. il faudra que toutes les quantités de chaleur acquises le long des chemins différents soient détruites par la commune quantité de chaleur perdue dans le retour, et que par cette raison elles soient égales.

Ainsi l'accroissement de la chaleur effectivement contenue dans un corps en passant du volume $v_0$ et de la température $t_0$ au volume $v_1$ et à la température $t_1$, sera exprimé par

$$H_1 - H_0 = F(v_1, t_1) - F(v_0, t_0).$$

Le même raisonnement s'applique à l'accroissement du travail intérieur, c'est-à-dire qu'il est indépendant de la manière dont les modifications d'un corps ont lieu. On aura donc aussi

$$I_1 - I_0 = \mathfrak{F}(v_1, t_1) - \mathfrak{F}(v_0, t_0),$$

$\mathfrak{F}$ étant une fonction différente de $F$.

Nous réunirons souvent dans un seul terme que nous désignerons par $U$, la chaleur $H$ effectivement contenue dans un corps et la chaleur

$AI$ consommée par le travail intérieur, c'est-à-dire que nous poserons

$$U = H + AI.$$

Nous nommerons cette somme *chaleur disponible.* D'après ce que l'on vient de voir relativement à $H$ et à $I$, on doit avoir

$$U = \psi(v, t).$$

Il en est tout autrement du travail extérieur. Celui-ci ne dépend pas seulement, comme nous l'avons déjà fait remarquer (10), de l'état initial et de l'état final du corps, mais des états intermédiaires par lesquels il a passé pour arriver du premier au second, en sorte qu'il ne peut être déterminé que quand le chemin entier des modifications est connu.

La quantité $Q_1 - Q_0$ de chaleur reçue de l'extérieur ou émise au dehors par un corps passant d'un état à un autre, comprenant la chaleur consommée par le travail extérieur, ne dépendra pas seulement des conditions aux limites, mais aussi de la nature du chemin parcouru entre l'état initial et l'état final; il en résulte que l'équation ($I$) ne pourra être intégrée qu'autant qu'on aura une relation entre deux des trois quantités $p$, $v$, $t$ indiquant le chemin des modifications entre les deux limites.

Tant qu'on a cru à la matérialité du calorique, il était naturel d'admettre que la chaleur reçue de l'extérieur ou émise au dehors par un

corps passant d'un état à un autre, ne dépendait que de ces deux états. C'est ce qu'admettait Sadi Carnot, avec tous les physiciens et les géomètres de son temps. Aujourd'hui qu'il est bien prouvé que tout travail coûte de la chaleur, on comprend que l'accroissement de chaleur doit dépendre, en outre, du travail mécanique accompli par les changements graduels de volume qu'éprouve le corps pendant son passage d'un état à un autre, et que par conséquent on ne saurait exprimer la valeur de $Q$ en fonction de deux des quantités $p, v, t,$ sans donner une relation entre elles qui indique le chemin parcouru par le corps pour arriver d'un état à l'autre.

16. Les deux principes de la théorie mécanique de la chaleur établis dans le chapitre II, vont nous permettre d'exprimer certaines relations entre les propriétés thermiques de toutes les substances.

Soient $p$ la pression d'un corps exercée à sa surface en kilogrammes par mètre carré; $v$ le volume sous l'unité de poids (1 kilogramme), volume que par brièveté nous nommerons *volume spécifique*; $t$ la température en degrés du thermomètre centigrade, comptée à partir de 274° au-dessous de la glace fondante. Nous prendrons pour variables indépendantes $v$ et $t$, et nous supposerons que pour chaque corps on connaisse la fonction

$$p = f(v, t)$$

qui détermine complétement l'état du corps.

Figure 7

Imaginons qu'un corps passe du volume $v = 0\,V$ (figure 7) et de la température $t$ au volume $v + d\,v = 0\,V'$ et à la température $t + dt$. On aura :

$$V n = p + \frac{dp}{dt}\, dt$$

pour la pression acquise par le corps après que sa température a été augmentée de $d\,t$, le volume restant constant ;

$$V' m = p + \frac{dp}{dv}\, dv$$

pour la pression après l'augmentation $d\,v$ du volume, la température restant constante ; et

$$V' P' = p + \frac{dp}{dv}\, dv + \frac{dp}{dt}\, dt$$

pour la pression après que le volume et la température ont reçu les deux incréments $d\,v$ et $d\,t$.

Les deux lignes $P\,m$ et $n\,P'$ sont deux éléments infiniment voisins pris sur deux courbes de niveau infiniment voisines ; elles peuvent donc être considérées comme parallèles : les deux ordonnées qui terminent le quadrilatère dans l'autre sens étant aussi parallèles, la figure est un parallélogramme dont l'aire a pour mesure

$$P\,n \times V\,V' = \frac{dp}{dt}\, dt\, dv.$$

Désignons maintenant par $M\,d\,v$ la quantité de chaleur exprimée en calories qu'il faut donner au corps pour que, la température restant constante, le volume augmente de $d\,v$; et par $N\,d\,t$ la quantité de chaleur qu'il faut donner au corps pour que sa température augmente de $d\,t$, le volume restant constant. $M$ et $N$ seront deux fonctions de $v$ et de $t$. La seconde $N$ est désignée par les physiciens par le nom de *chaleur spécifique à volume constant* ou *capacité calorifique à volume constant*.

Nous pouvons passer de l'état

$$0\,V = v\,,\ V\,P = p$$

à l'état infiniment voisin

$$0\,V' = v + dv,\ V'\,P' = p + dp,$$

par deux chemins différents: par le chemin $P\,m\,P'$ ou par le chemin $P\,n\,P'$. Si nous passons par le chemin inférieur $P\,m\,P'$, nous augmentons d'abord le volume à température constante, après quoi nous augmentons la température à volume constant.

La chaleur nécessaire pour obtenir un accroissement

$$V\,V' = d\,v$$

du volume du corps, la température demeurant constante, est $M\,d\,v$. La chaleur nécessaire pour produire l'accroissement $d\,t$ de la température du

corps, tandis que son volume reste invariable et égal à

$$0\,V' = v + dv,$$

sera exprimée par

$$\left(N + \frac{dN}{dv}dv\right) dt,$$

car la quantité $N$ s'est accrue de

$$\frac{dN}{dv}dv$$

en passant du point $P$ au point $m$.

En conséquence la quantité totale de chaleur nécessaire pour amener le corps du volume $v$ et de la température $t$ au volume $v + dv$ et à la température $t + dt$, en passant par le chemin $P\,m\,P'$, est exprimée par

$$M\,dv + N\,dt + \frac{dN}{dv}\,dv\,dt.$$

Nous trouverons de même pour l'expression de la quantité de chaleur nécessaire pour amener le corps de l'état $v$, $t$ à l'état $v + dv$, $t + dt$, par le chemin $P\,n\,P'$,

$$N\,dt + M\,dv + \frac{dM}{dt}\,dt\,dv.$$

Si nous imaginons que le corps passe par les états successifs $P$, $n$, $P'$, $m$, $P$, en parcourant un cycle fermé $P\,n\,P'\,m\,P$, la dépense définitive de chaleur

sera égale à la différence des expressions trouvées ci-dessus, laquelle est

$$\left(\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv}\right) dt\, dv.$$

Le travail mécanique obtenu sera représenté par l'aire du parallélogramme infinitésimal

$$P\ n\ P'\ m\ P = \frac{dp}{dt}\, dt\, dv.$$

Conformément au principe de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique, on aura, en désignant par $A$ l'équivalent calorifique d'un kilogrammètre,

$$\left(\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv}\right) dt\, dv = A\,\frac{dp}{dt}\, dt\, dv;$$

en supprimant le facteur commun $dt\, dv$, on obtiendra

$$\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv} = A\,\frac{dp}{dt} \qquad (1).$$

Telle est l'équation qui résulte de la première loi fondamentale de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique.

Cette équation nous montre que les quantités $M$ et $N$ ne peuvent être les dérivées partielles d'une même fonction de $v$ et $t$, car cela exigerait que le second membre fût égal à zéro. Il en résulte que la fonction différentielle

$$M\, dv + N\, dt$$

qui exprime la quantité de chaleur à donner au corps pour l'amener de l'état $v$, $t$ à l'état $v + dv$, $t + dt$, en négligeant, comme on le doit, les termes de second ordre, ne peut être regardée comme étant la différentielle exacte d'une fonction $Q$ de $v$ et de $t$. On conçoit que cela doit en être ainsi, car la chaleur à donner au corps, comme nous l'avons remarqué il y a un instant, ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final, mais encore de la manière dont il passe de l'un à l'autre Pour avoir la valeur de $Q$ il faudra établir une relation entre les variables $v$ et $t$ qui détermine le chemin que parcourt le corps. La fonction proposée prendra alors la forme

$$dQ = V\,dv,$$

$V$ étant une fonction de $v$ seul, et sera toujours intégrable.

17. Passons maintenant à l'application de la seconde loi fondamentale.

Conformément à cette loi (14), nous devons avoir entre la chaleur $Q_1$ puisée à une source à la température $t_1$, et la chaleur $Q_0$ versée dans une autre source à la température $t_0$, la relation

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{f(t_1)}{f(t_0)},$$

d'où l'on déduit

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = \frac{f(t_1) - f(t_0)}{f(t_1)}.$$

En passant du point $P$ au point infiniment voisin $P'$ (fig. 7), on a

$$t_1 = t + dt.$$

Nous avons trouvé plus haut

$$Q_1 - Q_0 = A \frac{dp}{dt} dt\, dv;$$

donc on aura

$$A \frac{dp}{dt} \frac{dt\, dv}{Q_1} = \frac{f'(t).\, dt}{f(t)},$$

en négligeant les infiniments petits d'un ordre supérieur au premier.

Posons la fonction de $t$

$$\frac{f(t)}{f'(t)} = C.$$

On donne ordinairement le nom de fonction de Carnot à la fonction $C$, parce que c'est ce savant qui l'a introduite le premier dans la théorie mécanique de la chaleur; elle est indépendante de la nature du corps qui sert à la conversion de la chaleur en travail mécanique, et n'est fonction que de la température.

Nous aurons d'après cela l'équation

$$A \frac{dp}{dt} dt\, dv = Q_1 \frac{dt}{C}.$$

Or la quantité $Q_1$ de chaleur empruntée à la source à la température constante $t_1$, est égale à

$$M\, dv,$$

en négligeant le terme infiniment petit du second ordre

$$\frac{dM}{dt}\,dtdv$$

qui disparaît devant l'autre terme. En substituant cette valeur de $Q_1$, on obtient, après la suppression du facteur commun $dtdv$,

$$M = AC\frac{dp}{dt} \qquad (2)$$

pour l'expression analytique de la seconde loi fondamentale de la Thermodynamique.

18. Les deux équations (1) et (2) fournissent le moyen de déterminer la constante

$$A = \frac{1}{J}$$

ainsi que la fonction $C$, qui sont communes à tous les corps de la nature, lorsqu'on connaît pour un corps seul la valeur de $p$ en fonction de $v$ et de $t$, ainsi qu'une des deux quantités $M$ et $N$ en fonction des mêmes variables.

Les données physiques que nous possédons sur les gaz permanents vont nous permettre de déterminer ces valeurs de $J$ et de $C$.

Pour les gaz permanents on a (6)

$$pv = R\,t,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}.$$

Nous savons, en outre, que la chaleur spécifique $N$ à volume constant est, dans les gaz permanents, indépendante du volume : on a donc

$$\frac{dN}{dv} = 0.$$

Par conséquent les deux équations (1) et (2) se réduisent à

$$\frac{dM}{dt} = \frac{AR}{v},$$

$$M = \frac{ARC}{v}.$$

En différentiant la seconde par rapport à $t$, et l'égalant à la première, on trouve

$$\frac{dC}{dt} = 1;$$

d'où l'on tire, en intégrant,

$$C = t + const.$$

Nous allons faire voir que la constante doit être nulle en même temps que nous déterminerons la valeur de $A$.

Désignons par $K\,dt$ la chaleur qu'il faut donner à un corps pour que sa température augmente de $dt$, la pression restant constante. La quantité $K$ est nommée par les physiciens *chaleur spécifique à pression constante* ou *capacité calorifique à pression constante*.

Quand la pression est constante les accrois-

sements $dv$ et $dt$ du volume et de la température sont liés par la relation

$$\frac{dp}{dv}dv + \frac{dp}{dt}dt = 0;$$

et quand cette relation existe, on a

$$Kdt = Mdv + Ndt.$$

En éliminant $dt$ entre ces deux équations on obtient

$$M = -\frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}}(K - N),$$

expression qui fournit la quantité $M$ en fonction des deux chaleurs spécifiques.

Si l'on substitue la valeur de $M$ fournie par l'équation (2) il vient

$$K - N = \frac{AC\left(\frac{dp}{dt}\right)^2}{-\frac{dp}{dv}}.$$

Cette formule qui donne la différence entre les deux chaleurs spécifiques est générale et s'applique à tous les corps de la nature. En l'appliquant spécialement aux gaz pour lesquels on a

$$pv = Rt,$$

et, par suite,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}, \quad \frac{dp}{dv} = -\frac{p}{v},$$

on obtient

$$K - N = \frac{ARC}{t}.$$

Or toutes les expériences s'accordent à prouver que dans les gaz permanents la chaleur spécifique à pression constante $K$, aussi bien que la chaleur spécifique à volume constant $N$, sont indépendantes de la température : leur différence donc, pour les gaz, doit aussi être indépendante de la température, ce qui exige que la constante soit nulle dans l'expression trouvée ci-dessus

$$C = t + const.,$$

ce qu'il fallait démontrer.

Nous aurons donc

$$K - N = A\,R,$$

d'où l'on déduit

$$A = \frac{K - N}{R},$$

et, par suite, il vient

$$J = \frac{R}{K - N}$$

pour la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Les valeurs les plus probables de $R$, $K$, $N$ sont pour l'air

$$R = 29{,}172$$
$$K = 0{,}238$$
$$N = 0{,}169.$$

On en conclut pour l'équivalent mécanique de la chaleur

$$J = 422{,}8 \text{ kilogrammètres.}$$

Pour l'hydrogène on a

$$R = \frac{29,172}{0,06926} = 421,195$$
$$K = 3,405$$
$$N = 2,410.$$

On en déduit

$$J = 423,3.$$

19. Les deux équations fondamentales (1) et (2), d'après la valeur trouvée pour la fonction de Carnot

$$C = t,$$

deviennent

$$\left.\begin{aligned} \frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv} &= A\frac{dp}{dt} \\ M &= A\,t\,\frac{dp}{dt} \end{aligned}\right\}.$$

En multipliant la première par $t$, et en en soustrayant la seconde, on obtient l'équation

$$t\frac{dM}{dt} - M - t\frac{dN}{dv} = 0,$$

qu'on peut écrire sous la forme

$$\frac{d\left(\frac{M}{t}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{N}{t}\right)}{dv}.$$

Il en résulte qu'il doit exister une fonction $\varphi$ de $v$ et de $t$ telle qu'on ait

$$\frac{M}{t} = \frac{d\varphi}{dv},$$
$$\frac{N}{t} = \frac{d\varphi}{dt}.$$

En substituant ces valeurs dans l'une ou dans l'autre des deux équations fondamentales, il vient

$$\frac{d\varphi}{dv} = A\,\frac{dp}{dt}.$$

Cette équation aux différentielles partielles étant intégrée fera connaître la valeur de la fonction $\varphi$ en $v$ et en $t$.

La chaleur $dQ$ à fournir au corps pour l'amener de l'état $v$, $t$ à l'état $v + dv$, $t + dt$, devient, par l'introduction de la fonction $\varphi$,

$$dQ = M\,dv + N\,dt = t\,\frac{d\varphi}{dv}\,dv + t\,\frac{d\varphi}{dt}\,dt,$$

et comme

$$d\varphi = \frac{d\varphi}{dv}\,dv + \frac{d\varphi}{dt}\,dt,$$

on aura

$$dQ = t\,d\varphi,$$

d'où

$$Q = \int t\,d\varphi.$$

La fonction $\varphi$ est nommée par M. Rankine *fonction thermodynamique*.

Pour en avoir l'expression en $v$ et en $t$, il suffit d'intégrer l'équation aux différentielles partielles

$$\frac{d\varphi}{dv} = A\,\frac{dp}{dt},$$

trouvée ci-dessus.

Cette équation ne contenant que la dérivée relative à la seule variable $v$, doit être traitée comme une équation différentielle ordinaire, mais en ayant soin de remplacer la constante arbitraire qui entre dans l'intégrale par une fonction arbitraire de l'autre variable $t$. On trouvera donc

$$\varphi = A \int \frac{dp}{dt}\, dv + F(t),$$

$F(t)$ désignant une fonction arbitraire de $t$, et l'intégrale

$$\int \frac{dp}{dt}\, dv$$

n'étant prise que par rapport à $v$, c'est-à-dire en considérant $t$ comme une constante dans la fonction $\frac{dp}{dt}$ des deux variables $v$ et $t$.

Pour déterminer la fonction arbitraire $F(t)$, nous ferons remarquer que cette fonction doit être la même, quel que soit le volume spécifique $v$ : de sorte qu'elle sera la même pour les valeurs de $v$ très-grandes, c'est-à-dire pour le cas où le corps sera réduit par la chaleur à l'état de gaz parfait.

Or, en substituant la valeur de $\varphi$ dans l'expression

$$N = t \frac{d\varphi}{dt}$$

trouvée plus haut, il vient

$$N = A\, t \int \frac{d^2 p}{dt^2}\, dv + t\, F'(t).$$

Lorsque le corps sera réduit à l'état de gaz parfait, ou aura entre la pression $p$, le volume $v$ et la température $t$ la relation

$$p\,v = R\,t,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{d^2 p}{dt^2} = 0\,.$$

Si nous désignons donc par $c$ la valeur que prend $N$ quand le corps est réduit à l'état de gaz parfait, par le moyen de la chaleur, nous aurons, pour déterminer la fonction $F$, l'équation

$$c = t\,F'(t)\,,$$

ou bien

$$d\,F(t) = c\,\frac{dt}{t}\,;$$

d'où l'on déduit , à cause que dans les gaz $c$ est une constante,

$$F(t) = c \log t + const.$$

La quantité $c$ doit être considérée comme étant la vraie chaleur spécifique du corps: car $c$ étant la chaleur spécifique à volume constant du corps réduit à l'état de vapeur fortement surchauffée ou dans un état de dilatation tel que la vapeur puisse être déjà considérée, sans s'écarter sensiblement de la réalité, comme un gaz parfait, c'est-à-dire dans un état où le travail moléculaire ou intérieur peut être considéré comme nul , $c$ est la quantité par laquelle on doit mul-

tiplier le changement de température, afin d'obtenir l'augmentation correspondante de la chaleur réellement existante dans le corps.

Nous appellerons désormais, à l'imitation de M. Hirn, *capacité calorifique absolue* la chaleur spécifique vraie des corps.

En ajoutant à cette capacité absolue $c$ la chaleur qui disparaît en produisant des changements dans l'arrangement moléculaire des corps, on doit obtenir la chaleur spécifique apparente $N$.

Conformément à la valeur trouvée pour $F(t)$, la valeur de $N$ devient

$$N = c + A\,t\int \frac{d^2 p}{dt^2}\,dv.$$

Le second terme

$$A\,t\int \frac{d^2 p}{dt^2}\,dv$$

exprime la chaleur qui est consommée par le travail intérieur pendant que le corps augmente de température sans varier de volume; c'est la déviation de la chaleur spécifique apparente, à volume constant, de la chaleur spécifique vraie, déviation due au travail moléculaire produit par l'élévation de température pendant que le volume reste constant.

En substituant la valeur de $F(t)$, la fonction thermodynamique deviendra

$$\varphi = c \log t + A\int \frac{dp}{dt}\,dv \quad (3)$$

et la valeur de la chaleur à communiquer pour faire passer un corps de l'état $v$, $t$ à l'état $v + dv$, $t + dt$,

$$dQ = t\,d\varphi = c\,dt + At\frac{dp}{dt}dv + At\,dt\int\frac{d^2p}{dt^2}dv \qquad (4).$$

20. La fonction thermodynamique $\varphi$ est d'une haute importance: en effet, lorsque la relation entre la pression, le volume et la température d'un corps quelconque sera donnée, elle fera connaître la quantité de chaleur qui sera absorbée ou rejetée par l'unité de poids de ce corps dans telles circonstances qu'on voudra, et réciproquement lorsque les quantités de chaleur absorbées ou rejetées dans des circonstances données seront connues par l'expérience, elle servira à déterminer la relation entre la pression, le volume et la température du corps.

Les quantités de chaleur absorbées par un corps, qu'on a généralement à considérer, sont les six suivantes :

$M\,dv$, chaleur absorbée par un corps maintenu à une température constante, lorsque son volume augmente de $v$ à $v + dv$ ;

$P\,dp$, chaleur absorbée par un corps maintenu à une température constante, lorsque sa pression augmente de $p$ à $p + dp$ ;

$X\,dp$, chaleur absorbée par un corps maintenu à un volume constant, lorsque sa pression augmente de $p$ à $p + dp$ ;

$N\,dt$, chaleur absorbée par un corps maintenu à un volume constant, lorque sa température augmente de $t$ à $t + dt$. La quantité $N$ est ce qu'on appelle en physique *chaleur spécifique à volume constant.*

$Y\,dv$, chaleur absorbée par un corps maintenu à une pression constante, lorsque son volume augmente de $v$ à $v + dv$;

$K\,dt$, chaleur absorbée par un corps maintenu à une pression constante, lorsque sa température augmente de $t$ à $t + dt$. La quantité $K$ est ce qu'on appelle en physique *chaleur spécifique à pression constante.*

La fonction $\varphi$ étant connue, toutes ces quantités s'en déduiront facilement.

Nous avons déjà trouvé

$$M = t\frac{d\varphi}{dv},$$

$$N = t\frac{d\varphi}{dt}.$$

Si l'on fait $dt = 0$ dans l'expression

$$dp = \frac{dp}{dv}dv + \frac{dp}{dt}dt,$$

on obtient pour la relation existante entre $dp$ et $dv$, dans le cas de la température $t$ constante,

$$dp = \frac{dp}{dv}dv.$$

Or dans ce cas

$$P\,dp = M\,dv,$$

d'où l'on déduit, eu égard à la relation précédente,

$$P = \frac{M}{\frac{dp}{dv}}.$$

On trouvera de même, pour le cas du volume constant,

$$X = \frac{N}{\frac{dp}{dt}}.$$

Par conséquent on aura

$$P = t\frac{\frac{d\varphi}{dv}}{\frac{dp}{dv}},$$

$$X = t\frac{\frac{d\varphi}{dt}}{\frac{dp}{dt}}.$$

Lorsque la pression reste constante, les variations $dv$ et $dt$ du volume et de la température sont liées par la relation

$$\frac{dp}{dv}dv + \frac{dp}{dt}dt = 0;$$

et si cette relation existe, on a :

$$K\,dt = M\,dv + N\,dt,$$

$$Y\,dv = M\,dv + N\,dt.$$

On en déduit

$$K = N - M \frac{\frac{dp}{dt}}{\frac{dp}{dv}},$$

$$Y = M - N \frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}},$$

ou bien

$$K = t \frac{\frac{d\varphi}{dt}\frac{dp}{dv} - \frac{d\varphi}{dv}\frac{dp}{dt}}{\frac{dp}{dv}},$$

$$Y = t \frac{\frac{d\varphi}{dv}\frac{dp}{dt} - \frac{d\varphi}{dt}\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}}.$$

21. Les équations (1) et (2) de l'art. 17 peuvent prendre différentes formes si l'on emploie plutôt l'une que l'autre des combinaisons formées avec deux des six quantités de chaleur indiquées ci-dessus. On leur donne aussi une autre forme, si au lieu de prendre pour variable indépendantes $v$ et $t$, on prend $v$ et $p$ ou $p$ et $t$. Avec les six quantités $M$, $P$, $X$, $N$, $Y$, $K$ on peut former quinze systèmes d'équations diverses avec les mêmes variables indépendantes, et comme l'on a trois systèmes de variables indépendantes, on pourra former en tout quarante-cinq systèmes d'équations diverses. La combinaison

de chaque système d'équation donnera une fonction thermodynamique; mais celles-ci ne seront qu'au nombre de trois qui correspondront aux trois couples de variables indépendantes $(v, t)$, $(v, p)$, $(p, t)$.

Avec les variables indépendantes $v$, $p$, et les deux quantités de chaleur $X$, $Y$, on obtient les deux équations

$$\frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} = A ,$$

$$Y\frac{dt}{dp} - X\frac{dt}{dv} = At;$$

ce sont les équations données par M. Zeuner dans son ouvrage intitulé: *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie.*

On en déduit qu'il doit exister une fonction $\psi$ de $v$ et $p$ telle qu'on ait

$$\frac{d\psi}{dv} = \frac{Y}{t} ,$$

$$\frac{d\psi}{dp} = \frac{X}{t} .$$

La quantité de chaleur à communiquer à un corps, pour l'amener de l'état $v$, $p$ à l'état $v + dv$, $p + dp$, est alors exprimée par

$$\int t\, d\psi ;$$

et la fonction $\psi$ est l'intégrale de l'équation aux différentielles partielles

$$\frac{d\psi}{dv}\frac{dt}{dp} - \frac{d\psi}{dp}\frac{dt}{dv} = A .$$

C'est une équation analogue à celle qui a été considérée par M. Clapeyron [1] dans son *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* (*Journal de l'École polytechnique*, *cahier* 23$^{me}$ ; *année* 1834) et dont il a donné l'intégrale au moyen d'une série d'intégrales définies.

Dans ce cas on a pour les diverses quantités de chaleur les expressions

$$X = t\,\frac{d\psi}{dp}\,,$$

$$Y = t\,\frac{d\psi}{dv}\,.$$

$$M = \frac{A\,t}{\frac{dt}{dp}} = t\,\frac{\frac{d\psi}{dv}\frac{dt}{dp} - \frac{d\psi}{dp}\frac{dt}{dv}}{\frac{dt}{dp}}\,,$$

$$P = -\frac{A\,t}{\frac{dt}{dv}} = t\,\frac{\frac{d\psi}{dp}\frac{dt}{dv} - \frac{d\psi}{dv}\frac{dt}{dp}}{\frac{dt}{dv}}\,,$$

$$N = t\,\frac{\frac{d\psi}{dp}}{\frac{dt}{dp}}\,,$$

$$K = t\,\frac{\frac{d\psi}{dv}}{\frac{dt}{dv}}\,.$$

(1) Clapeyron (Benoît Pierre Émile) né en 1799 à Paris, mort en 1864, ingénieur des mines.

Si l'on prend $p$ et $t$ pour variables indépendantes, on tombe sur les équations

$$\frac{dK}{dp} - \frac{dP}{dt} = A \frac{dv}{dt},$$

$$P = - A t \frac{dv}{dt},$$

d'où l'on tire, en posant

$$\frac{P}{t} = \frac{d\chi}{dp},$$

$$\frac{K}{t} = \frac{d\chi}{dt},$$

l'équation aux différentielles partielles

$$\frac{d\chi}{dp} = - A \frac{dv}{dt},$$

$\chi$ étant la fonction thermodynamique qui entre dans l'expression

$$\int t \, d\chi$$

de la chaleur à fournir du dehors pour produire un accroissement $dp$ de pression et un accroissement $dt$ de température.

On trouve, en intégrant l'équation ci-dessus,

$$\chi = \mathfrak{F}(t) - A \int \frac{dv}{dt} dp,$$

où $\mathfrak{F}(t)$ désigne une fonction arbitraire de la température. Cette fonction étant la même pour tous

les états du corps sera égale à la valeur qu'elle prend pour l'état gazeux. Or, on a

$$K = t\frac{d\chi}{dt} = t\,\mathfrak{F}'(t) - A\,t\int \frac{d^2v}{dt^2}\,dp\,.$$

Pour l'état gazeux, on a

$$pv = Rt\,,$$

d'où l'on tire

$$\frac{d^2v}{dt^2} = 0\ :$$

de sorte qu'en désignant par $k$ la valeur de $K$ correspondante à l'état gazeux, on obtient

$$k = t\,\mathfrak{F}'(t)\,,$$

d'où l'on déduit, en intégrant,

$$\mathfrak{F}(t) = k \log t + const.$$

Par conséquent, on aura

$$K = k - A\,t\int \frac{d^2v}{dt^2}\,dp:$$

de sorte que le terme

$$-A\,t\int \frac{d^2v}{dt^2}\,dp$$

représentera la déviation de la chaleur spécifique apparente à pression constante de la même chaleur spécifique vraie.

La fonction thermodynamique devient, dans ce cas,

$$\chi = k \log t - A\int \frac{dv}{dt}\,dp\ ;$$

et les quantités de chaleur à fournir de l'extérieur deviennent

$$K = t\frac{d\chi}{dt},$$

$$M = t\frac{\frac{d\chi}{dp}}{\frac{dv}{dp}},$$

$$P = t\frac{d\chi}{dp},$$

$$X = t\,\frac{\frac{d\chi}{dp}\frac{dv}{dt} - \frac{d\chi}{dt}\frac{dv}{dp}}{\frac{dv}{dt}},$$

$$N = t\,\frac{\frac{d\chi}{dt}\frac{dv}{dp} - \frac{d\chi}{dp}\frac{dv}{dt}}{\frac{dv}{dp}},$$

$$Y = t\frac{\frac{d\chi}{dt}}{\frac{dv}{dt}}.$$

**22.** L'expression trouvée à l'art. 19, pour la quantité $dQ$ de chaleur à fournir du dehors à un corps pour produire un accroissement $dv$ de volume et un accroissement $dt$ de température.

$$dQ = c\,dt + A\,t\frac{dp}{dt}\,dv + A\,t\,dt\int\frac{d^2p}{dt^2}\,dv,$$

comparée avec l'expression de la même quantité donnée à l'art. 15,

$$dQ = dH + A\,dI + A\,dT,$$

va nous permettre de représenter séparément les diverses quantités de chaleur dans lesquelles $dQ$ se partage, et qui sont consommées respectivement pour produire la variation de la chaleur interne, la variation du travail interne et la variation du travail externe.

Nous avons d'abord, pour la quantité de chaleur consommée pour produire le travail extérieur (10), (13), l'expression

$$A\, dT = Apdv.$$

Il s'ensuit que la chaleur consommée pour produire l'accroissement de la chaleur sensible contenue dans le corps et l'accroissement du travail intérieur, chaleur représentée par

$$dU = dH + A\, dI = dQ - Apdv,$$

sera exprimée par

$$dU = cdt + At\frac{dp}{dt}dv + At\, dt\int\frac{d^2p}{dt^2}\, dv - Apdv\ ,$$

ou bien par

$$dU = cdt + A\, d.\int\left(t\frac{dp}{dt} - p\right)dv.$$

En intégrant, à partir d'un état initial $(v_0, t_0)$, il vient

$$U - U_0 = c\,(t - t_0) + A\int_{v_0}^{v}\left(t\frac{dp}{dt} - p\right)dv$$

pour l'expression de l'accroissement de la chaleur

que nous avons appelée (15) disponible. Nous ferons observer qu'on doit, après l'intégration, mettre en même temps $v_0$ et $t_0$ à la place de $v$ et $t$.

Il s'agit actuellement de séparer la chaleur interne $H$ de la chaleur consommée pour produire le travail intérieur $I$.

Nous sommes arrivés (18) à l'équation

$$M = At\frac{dp}{dt},$$

en prenant pour variables indépendantes la température $t$ et le volume $v$, et en considérant la pression $p$ comme une fonction de celles-ci. Rien n'empêche qu'on ne considère $p$ comme une fonction des deux variables indépendantes $H$ et $v$. Tous les raisonnements que nous avons faits pour établir l'équation ci-dessus, subsistent à la seule condition de changer $t$ en $H$. En les répétant mot à mot, on parviendra à l'équation

$$M = AC\frac{dp}{dH},$$

$C$ étant une fonction de la chaleur interne $H$, la même pour tous les corps de la nature.

On doit remarquer que la quantité de chaleur $M$ sera la même dans les deux équations par la raison que la température $t$ étant la manifestation extérieure de la chaleur $H$ contenue dans un corps sous sa forme originaire de chaleur, il s'ensuit que toutes les fois qu'un corps a la même tem-

pérature, il doit avoir la même quantité de chaleur interne.

La fonction $C$ de $H$ se déterminera de la même manière qu'on a déterminé la fonction $C$ de $t$ (18), en partant de l'équation différentielle propre aux gaz parfaits

$$\frac{dp}{dH} = \frac{R}{Nv}$$

qu'on déduit de l'équation

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v} ,$$

en remarquant que dans les gaz la chaleur spécifique à volume constant étant invariable et le travail intérieur nul, les accroissements de chaleur interne doivent être proportionnels aux accroissements de température, et que par suite on a

$$dH = N\,dt.$$

De la sorte on trouvera

$$C = H;$$

et enfin

$$M = AH\,\frac{dp}{dH}.$$

En égalant cette valeur de $M$ à l'autre en fonction de $t$, on obtiendra

$$t\,\frac{dp}{dt} = H\,\frac{dp}{dH}.$$

Or $H$ étant une fonction de $t$, on aura

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dp}{dH}\frac{dH}{dt}.$$

Par conséquent, il viendra

$$t\frac{dH}{dt} = H,$$

ou bien

$$\frac{dH}{H} = \frac{dt}{t},$$

d'où l'on tire, en intégrant,

$$H = c\,t,$$

$c$ étant une constante qui variera d'un corps à l'autre, mais qui sera constante pour chaque corps.

On en conclut que la chaleur intérieure d'un corps varie proportionnellement à la température absolue du corps mesurée au moyen d'un thermomètre à air.

A la température

$$t = 0$$

correspond une chaleur interne

$$H = 0.$$

Donc l'absence totale de chaleur interne pour tous les corps de la nature correspond au point que nous avons nommé zéro absolu. Ceci justifie les dénominations de zéro absolu et de température absolue établies par nous au commencement.

La costante $c$ est la chaleur spécifique vraie du corps, que nous avons nommée capacité calorifique absolue; elle diffère de la chaleur spécifique ordinaire en ce que celle-ci, outre l'accroissement de chaleur intérieure, produit encore d'autres effets, tels que le travail moléculaire et le travail extérieur, s'il s'agit de la chaleur spécifique à pression constante, ou seulement le travail moléculaire, s'il s'agit de la chaleur spécifique à volume constant.

Puisqu'on admet que tout corps peut être réduit à l'état aériforme, et que ce n'est qu'alors que les forces d'attraction des molécules cessent de se faire sentir, il est évident que c'est dans cet état qu'il faut prendre le corps pour en mesurer la chaleur spécifique à volume constant; la valeur qu'on en obtiendra sera la valeur de $c$ relative au corps.

Il résulte de tout ce qui précède que l'accroissement de chaleur interne d'un corps passant d'un état initial à un état final est exprimé par

$$H - H_0 = c\,(t - t_0).$$

Conséquemment l'accroissement du travail intérieur sera

$$I - I_0 = \int_{v_0}^{v} \left( t \frac{dp}{dt} - p \right) dv.$$

L'accroissement du travail extérieur est d'ailleurs

$$T - T_0 = \int_{v_0}^{v} p\, dv.$$

Nous voilà donc parvenus à séparer la chaleur intérieure du travail intérieur et du travail extérieur.

Si l'on part de l'état correspondant à une chaleur intérieure nulle, pour lequel on a $t_0 = 0$, on trouve

$$H = ct,$$

$$I - I_0 = \int_{V}^{v} \left( t \frac{dp}{dt} - p \right) dv,$$

$$T - T_0 = \int_{V}^{v} p\, dv,$$

$V$ étant le volume qui correspond au zéro absolu. La valeur de ce volume est indéterminée, de manière qu'en laissant ces formules sous cette forme on ne saurait déterminer les valeurs de $I - I_0$ et de $T - T_0$ à partir du zéro absolu. Nous pouvons éviter cette indétermination au moyen de la valeur trouvée (21) pour la fonction thermodynamique lorsqu'on prend pour variables indépendantes $p$ et $t$, fonction qui est exprimée par

$$\chi = k \log t - A \int \frac{dv}{dt}\, dp.$$

En effet on a alors

$$dQ = t\,d\chi = k\,dt - At\,dt\int \frac{d^2 v}{dt^2}\,dp - At\,\frac{dv}{dt}\,dp,$$

et, par suite,

$$dU = dQ - A\,p\,dv = k\,dt - A\,d(pv) - A\,d.\int\left(t\frac{dv}{dt} - v\right)dp.$$

En comparant cette équation avec

$$dU = cdt + A\,dI,$$

on trouve

$$dI = \frac{k-c}{A}\,dt - d\,(pv) - d.\int\left(t\frac{dv}{dt} - v\right)dp;$$

d'où l'on déduit, en intégrant,

$$I - I_0 = \frac{k-c}{A}(t - t_0) - pv + p_0 v_0 - \int_{p_0}^{p}\left(t\frac{dv}{dt} - v\right)dp.$$

Si l'on fait partir l'intégration du zéro absolu, il vient

$$I - I_0 = \frac{k-c}{A}\,t - pv - \int_{0}^{p}\left(t\frac{dv}{dt} - v\right)dp,$$

car à ce point la pression doit être nulle.

Quant au travail extérieur, on aura

$$T - T_0 = pv - p_0 v_0 - \int_{p_0}^{p} v\,dp,$$

et, en le faisant partir du zéro absolu,

$$T - T_0 = pv - \int_{0}^{p} v\,dp.$$

La somme des deux quantités de chaleur consommées au travail intérieur et au travail extérieur a pour expression

$$dQ - dH = At\,\frac{dp}{dt}\,dv + At\,dt\int \frac{d^2p}{dt^2}\,dv.$$

d'où l'on tire

$$\frac{dQ - dH}{t} = A\,\frac{dp}{dt}\,dv + A\,dt\int \frac{d^2p}{dt^2}\,dv.$$

Cette quantité

$$\frac{dQ - dH}{t}$$

est appelée par M. Clausius *disgrégation du corps* et désignée par $dZ$, dans son Mémoire: *Sur l'application du théorème de l'équivalence des transformations au travail intérieur*, inséré dans le *Journal de mathématiques pures et appliquées* de M. Liouville, série 2[e], t. VII, année 1862. On a donc

$$dZ = A\,\frac{dp}{dt}\,dv + A\,dt\int \frac{d^2p}{dt^2}\,dv = A\,d.\int \frac{dp}{dt}\,dv,$$

d'où l'on déduit

$$Z = A\int \frac{dp}{dt}\,dv.$$

On voit par là qu'il y a entre la fonction thermodynamique $\varphi$ et la fonction $Z$, la relation

$$\varphi = c\log t + Z.$$

Selon M. Clausius il n'y a point identité entre la quantité $\frac{1}{A}\,Z$ et la fonction

$$F = \int \frac{dp}{dt}\,dv$$

employée par M. Rankine. A la page 229 de son *Mémoire* M. Clausius donne pour déterminer $Z$ l'équation différentielle

$$(14) \qquad \frac{1}{A}\,dZ = \frac{1}{t}\frac{dI}{dt}\,dt + \frac{dp}{dt}\,dv.$$

Si nous ne nous trompons, l'identité existe néanmoins. En effet, si l'on substitue dans l'équation (14) de M. Clausius la valeur que nous avons trouvée

$$I = \int \left(t\,\frac{dp}{dt} - p\right) dv,$$

il vient

$$\frac{1}{A}\;dZ = dt \int \frac{d^2 p}{dt^2}\,dv + \frac{dp}{dt}\,dv,$$

ou bien

$$\frac{1}{A}\,dZ = d.\int \frac{dp}{dt}\,dv,$$

d'où l'on tire, en intégrant,

$$\frac{1}{A}\;Z = \int \frac{dp}{dt}\,dv.$$

Ainsi il nous paraît que l'identité contestée par M. Clausius existe réellement.

23. Si nous examinons les bases sur lesquelles sont établies les formules que nous venons d'obtenir dans ce chapitre III, nous voyons que les équations ($I$), (1), (2) n'impliquent que l'existence du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique, admis aujourd'hui par tout le monde, et l'axiome sur l'impossibilité d'obtenir d'une

source de chaleur un travail quelconque si l'on ne dispose d'une source plus froide. Les équations suivantes supposent l'existence d'un corps qui obéisse aux lois des gaz parfaits. Des gaz connus, ceux qui ne sont pas très-éloignés de leur point de liquéfaction, comme l'acide carbonique, s'écartent légèrement de ces lois; mais ceux qui, comme l'hydrogène, sont très-éloignés de leur point de liquéfaction obéissent parfaitement à ces lois. Il nous suffit qu'il existe dans la nature un seul corps qui les suive, pour en conclure que la fonction de Carnot est égale à la température absolue.

Nous avons supposé, en outre, pour déterminer la fonction arbitraire qui entre dans la fonction thermodynamique, que tous les corps de la nature peuvent, au moyen de la chaleur, passer à l'état de gaz parfait.

Quoiqu'il existe des corps réfractaires à nos moyens, nous sommes autorisés cependant à induire de toutes les expériences connues que tous les corps convergent, à mesure que leur température s'élève, vers cet état de gaz parfait; ce qui suffit pour nos raisonnements.

# CHAPITRE IV.

## APPLICATION DES ÉQUATIONS GÉNÉRALES AUX FLUIDES ÉLASTIQUES.

—

24. Les équations générales que nous venons d'établir dans le chapitre III, prennent pour chaque corps une forme particulière selon la nature de la relation qui lie la pression, le volume et la température. Cette relation n'est bien connue que pour les gaz et les vapeurs ; c'est de ces corps que nous allons nous occuper.

### DES GAZ.

Pour les gaz nous avons l'équation

$$p\,v = R\,t;$$

de plus nous savons que les chaleurs spécifiques

à volume constant $N$ et à pression constante $k$ sont des constantes, c'est-à-dire qu'on a

$$N = c, \quad K = k.$$

De l'équation de dilatabilité et d'élasticité on tire

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v},$$

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{R\,t}{v^2} = -\frac{p}{v}.$$

D'après cela la fonction thermodynamique (3) devient

$$\varphi = c \log t + A\,R \int \frac{dv}{v},$$

et, en intégrant, à partir d'un état initial ($v_0$, $t_0$).

$$\varphi - \varphi_0 = \log \left(\frac{t}{t_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right)^{AR}.$$

Nous avons trouvé (18) l'équation

$$A\,R = K - N,$$

qui dans le cas présent devient

$$A\,R = k - c.$$

On aura donc

$$\varphi - \varphi_0 = \log \left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c} \left(\frac{t}{t_0}\right)^c.$$

Les quantités de chaleur $M$, $N$, $P$, $X$, $K$, $Y$ prendront les valeurs

$$M = t\,\frac{d\varphi}{dv} = \frac{(k-c)\,t}{v} = Ap\,,$$

$$N = t\,\frac{d\varphi}{dt} = c\,,$$

$$P = \frac{M}{\frac{dp}{dv}} = -Av\,,$$

$$X = \frac{N}{\frac{dp}{dt}} = \frac{cv}{R}\,,$$

$$K = N - M\,\frac{\frac{dp}{dt}}{\frac{dp}{dv}} = k\,,$$

$$Y = M - N\,\frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}} = \frac{kp}{R}\,.$$

L'accroissement $dQ$ (4) de la chaleur à fournir pour faire passer le gaz de l'état $v$, $t$ à l'état $v + dv$, $t + dt$, deviendra

$$dQ = cdt + Apdv\,.$$

Cette chaleur se décompose, en ses diverses parties, de la manière suivante

$$dH = cdt,$$
$$dI = 0,$$
$$dT = pdv.$$

## DES VAPEURS

25. Nous avons déjà signalé le fait (7) qu'au moment où les corps changent d'état, la pression dépend uniquement de la température; de sorte que, tant que la substance dont il s'agit n'a pas changé en entier d'état, au lieu de la relation

$$p = f(v, t),$$

on a simplement

$$p = F(t).$$

Le volume de l'unité de poids de la substance, dans ses deux états différents en contact, ne dépend aussi que de la température.

Pour fixer les idées et éviter les circonlocutions, nous supposerons qu'il s'agit de l'eau liquide en contact avec sa vapeur; mais tout ce que nous dirons s'applique à tout liquide en contact avec sa vapeur, ainsi qu'à tout solide en contact avec la même substance, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur.

Puisque le volume $v$ d'un mélange d'eau et de vapeur, pesant un kilogramme, est indépendant de la température $t$, la fonction thermodynamique (3) deviendra

$$\varphi = c \log t + A v \frac{dp}{dt} + const,$$

On connaît, par les travaux des physiciens, la quantité de chaleur nécessaire pour opérer la transformation des corps d'un état à un autre. Nous désignerons par $r$ cette quantité que les physiciens appellent *chaleur latente*, en la définissant — le nombre de calories qu'il faut communiquer à un kilogramme de liquide à la température $t$ pour le convertir entièrement en vapeur, sous la pression constante $p$ de la vapeur qui correspond à la même température $t$.

Concevons dans un vase de volume $v$ un kilogramme d'eau dont la partie $m$ soit à l'état de vapeur, et par suite la partie $1 - m$ à l'état liquide.

Lorsque le volume $v$ du mélange d'eau et de vapeur croît de $dv$ pendant que la température reste constante, la quantité de chaleur que la substance absorbe est exprimée par

$$r \frac{dm}{dv} dv.$$

Nous avons, d'autre part, (20) pour la même quantité de chaleur l'expression

$$M\, dv = t \frac{d\varphi}{dv} dv.$$

Eu égard à la valeur de $\varphi$ propre de notre cas, on aura

$$r \frac{dm}{dv} = A t \frac{dp}{dt}.$$

La fonction thermodynamique deviendra par conséquent

$$\varphi = c \log t + \frac{r}{t}\frac{dm}{dv} v + const.$$

Si l'on désigne par $s$ le volume d'un kilogramme de vapeur saturée, par $\sigma$ le volume d'un kilogramme d'eau liquide, on aura

$$v = ms + (1 - m)\sigma;$$

d'où l'on tire, en différentiant par rapport à $v$, et en ayant égard à ce que $s$ et $\sigma$ sont des fonctions de la température seule,

$$\frac{dm}{dv} = \frac{1}{s - \sigma}.$$

En substituant cette valeur dans la fonction $\varphi$, on obtient

$$\varphi = c \log t + \frac{r}{t}\left(\frac{v}{s - \sigma}\right) + const.;$$

et, en remplaçant $v$ par sa valeur,

$$\varphi = c \log t + \frac{r}{t}\left(\frac{\sigma}{s - \sigma}\right) + \frac{mr}{t} + const.$$

La quantité de chaleur absorbée par le mélange pour passer de l'état $(v, t)$ à l'état $(v + dv, t + dt)$, sera donc exprimée par

$$dQ = t d\varphi = c dt + td . \left\{ \frac{\sigma r}{t(s - \sigma)} \right\} + td\left(\frac{mr}{t}\right).$$

Lorsqu'on a $m = o$, toute l'eau est à l'état liquide, et alors

$$dQ = cdt + td. \left\{ \frac{\sigma r}{t(s-\sigma)} \right\}$$

exprimera la chaleur absorbée par un kilogramme d'eau liquide pour passer de la température $t$ à la température $t + dt$, en restant continuellement sous la pression qu'a la vapeur saturée à cette température $t$. Désignons par $C\,dt$ cette quantité de chaleur, de telle sorte qu'on ait

$$Cdt = cdt + t\,d \left\{ \frac{\sigma r}{t(s-\sigma)} \right\},$$

il viendra

$$dQ = Cdt + t\,d\left(\frac{mr}{t}\right),$$

et

$$\varphi = \int \frac{C\,dt}{t} + \frac{mr}{t}.$$

La quantité $C$ est appellée ordinairement chaleur spécifique de l'eau, mais improprement, puisqu'elle comprend en outre la chaleur consommée au travail intérieur et au travail extérieur développés dans le passage de l'eau de la température $t$ à la température $t + dt$, sous la pression correspondante de la vapeur au *maximum*.

Lorsqu'on a $m = 1$, toute la substance est à l'état de vapeur, et alors

$$dQ = C\,dt + t\,d\left(\frac{r}{t}\right)$$

exprimera la chaleur absorbée par la vapeur pour passer de la température $t$ à la température $t+dt$, en restant toujours saturée. Si l'on désigne cette quantité par $hdt$, on aura

$$hdt = Cdt + t\,d\left(\frac{r}{t}\right).$$

En effectuant la différentiation, et divisant par $dt$, on obtient

$$h - C = \frac{dr}{dt} - \frac{r}{t},$$

équation qui peut servir à déterminer $h$ quand $r$ et $C$ sont données en fonction de $t$, comme elles le sont par les expériences de M. Regnault.

Pour comprendre la signification de la quantité $h$, qui est nommée par quelqu'un chaleur spécifique de la vapeur saturée, on doit remarquer que quand on chauffe de la vapeur saturée, elle cesse d'être saturée et se surchauffe; mais pour la faire revenir à l'état de vapeur saturée pendant qu'elle a la nouvelle température, il faut la comprimer d'une certaine quantité. Pendant l'échauffement on aura communiqué à la vapeur une certaine quantité de chaleur, et pendant la compression une partie de cette chaleur sera déchargée. Cela posé, $h$ représente l'excès de la quantité de chaleur dépensée sur celle qui est restituée, lorsqu'on élève d'un degré la température d'un kilogramme de vapeur, en le maintenant à l'aide d'une compression convenable à l'état de saturation.

Des formules que nous venons d'établir on peut tirer deux conséquences très-remarquables sur lesquelles nous allons nous arrêter un instant.

26. L'équation

$$r \frac{dm}{dv} = A\, t \frac{dp}{dt},$$

qui, eu égard à la valeur

$$\frac{dm}{dv} = \frac{1}{s - \sigma},$$

devient

$$\frac{r}{s - \sigma} = A\, t \frac{dp}{dt},$$

d'où l'on tire

$$dt = \frac{A\, t\, (s - \sigma)}{r}\, dp,$$

permet de calculer la variation qu'un accroissement de pression produit dans la température de l'ébullition ou de la fusion quand la chaleur latente et les densités du corps dans ses deux états sont connues.

Lorsque le volume de la substance à l'état solide excède celui de la même substance à l'état liquide, c'est-à-dire lorsque la substance se contracte ne se liquéfiant, comme c'est le cas pour l'eau, l'antimoine, la fonte, on a $s < \sigma$, et alors $dt$ varie dans le sens contraire de $dp$: de sorte que la température de la fusion est abaissée par un accroissement de pression.

Ce résultat, en ce qui concerne l'eau, fut signalé pour la première fois par M. James Thomson, comme une conséquence de la théorie de Carnot (*Edinburgh Transactions, vol.* XVI), et fut ensuite vérifié par M. William Thomson au moyen de l'expérience.

Pour l'eau on a les données suivantes:

Volume de 1 kilogr. d'eau $s = 0{,}001.000.1$ m.cub.
Volume de 1 kilogr. de glace $\sigma = 0{,}001.087$ » »
Chaleur latente de fusion $r = 79{,}035$ calories.
Température de la fusion $t = 274$ degrés cent.
Pression atmosphérique $p = 10.333$ kilogr.

Avec ces valeurs, en prenant pour l'équivalent calorifique

$$A = \frac{1}{425} \text{ calories},$$

on trouve

$$-\frac{dt}{dp} = 0{,}000.000.708.86;$$

c'est la quantité dont le point de fusion est abaissé pour chaque kilogramme d'accroissement de la pression sur un mètre carré. Une atmosphère étant égale à 10.333 kilogrammes par mètre carré, on aura, pour l'abaissement du point de fusion par atmosphère,

$$10.333\left(-\frac{dt}{dp}\right) = 0{,}007.325 \text{ degrés cent.}$$

Au contraire, les substances qui se contractent en se solidifiant, ont leur point de fusion élevé par un accroissement de pression. C'est ce qui a été confirmé par les expériences de Bunsen sur la paraffine et le blanc de baleine, et par celles de Hopkins sur la cire, la stéarine et le soufre.

27. De la formule

$$h = \frac{dr}{dt} - \frac{r}{t} + C$$

on déduit un fait signalé la première fois par MM. Clausius et Rankine, d'après des considérations théoriques, et confirmé depuis expérimentalement par M. Hirn, fait qui consiste en ce que, si de la vapeur d'eau saturée est enfermée dans une enveloppe imperméable à la chaleur, et qu'on dilate cette vapeur en lui opposant toujours une résistance égale à sa force élastique, une partie de la vapeur se transforme en eau, et, au contraire, si on la comprime elle devient surchauffée.

En effet, d'après les expériences de M. Regnault, on a pour l'eau, entre les températures de 0° et de 250°,

$$C = 1 + 0{,}000.04\,T + 0{,}000\,000.9\,T^2,$$

$$r = 606{,}5 - 0.695\,T - 0{,}000.02\,T^2 - 0{,}000.000.3\,T^3,$$

en désignant par $T$ la température centigrade au-dessus de la glace fondante, c'est-à-dire en faisant

$$T = t - 274.$$

On tire de là

$$\frac{dr}{dt} + C = 0,305,$$

et, par suite,

$$h = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695\,T - 0,000.02\,T^2 - 0,000.000.3\,T^3}{274 + T}.$$

Pour $T = 0°$, on trouve

$$h = -1,91,$$

et pour $T = 230°$,

$$h = -0,57.$$

Il s'ensuit que la valeur de $h$ est négative pour toutes les températures auxquelles s'appliquent les formules empiriques de M. Regnault.

Or, d'après la définition de $h$, cela veut dire que la quantité de chaleur que la vapeur décharge lors de la compression pour se maintenir saturée, est plus grande que celle dont elle a besoin pour augmenter de température.

Conséquemment, si dans un vase où il n'existe pas d'eau à l'état liquide, on comprime une certaine quantité de vapeur saturée, il faudra continuellement lui enlever de la chaleur pour que cette vapeur reste à l'état de saturation, à mesure que sa température s'élèvera; et, au contraire, si l'on dilate de la vapeur saturée, dans un vase où il n'existe pas d'eau à l'état liquide, il faudra lui fournir de la chaleur pour empêcher une partie de cette

vapeur de se transformer en liquide, à mesure que sa température s'abaissera.

Si, dans le premier cas, on n'enlève pas continuellement de la chaleur, la vapeur deviendra surchauffée par l'effet de la réduction de volume; et si, dans le second cas, on ne fournit pas continuellement de la chaleur, la vapeur sera partiellement liquéfiée par l'effet de l'expansion.

28. Cependant il ne faudrait point croire que cette propriété de la vapeur d'eau soit partagée par toutes les vapeurs. Par exemple on a pour l'éther, suivant M. Regnault, entre 0° et 120°,

$$C = 0{,}529 + 0{,}000.591.74\ T,$$

$$r = 94 - 0{,}079\ T - 0{,}000.851.37\ T^2;$$

d'où l'on tire

$$\frac{dr}{dt} + C = 0{,}450 - 0{,}001.111\ T.$$

On aura donc

$$h = 0{,}450 - 0{,}001.111 - \frac{94 - 0{,}079\,T - 0{,}000.851.37\,T^2}{274 + T}.$$

Pour $T=0$, on obtient

$$h = 0{,}107,$$

et, pour

$$T = 120,$$

$$h = 0{,}133.$$

Donc la valeur de $h$ est positive pour toutes les températures auxquelles les formules empiriques sont applicables : il en résulte que la vapeur d'éther doit se comporter tout autrement que la vapeur d'eau, qu'elle doit être partiellement précipitée par la compression et se surchauffer par la dilatation, sans addition ni soustraction de chaleur.

29. Les résultats précédents supposent que la vapeur soit toujours sèche; mais lorsqu'elle est mélangée d'une certaine quantité de liquide, des effets contraires peuvent se produire, comme nous allons le faire voir.

Nous avons trouvé (25) que la chaleur nécessaire pour porter un mélange d'eau liquide et de vapeur de la température $t$ et du volume $v$ à la température $t + dt$ et au volume $v + dv$, est exprimée par

$$dQ = C\,dt + t\,d\left(\frac{mr}{t}\right),$$

ou bien, en effectuant la différentiation indiquée, par

$$dQ = \left\{ C + m\left(\frac{dr}{dt} - \frac{r}{t}\right)\right\} dt + r\,dm,$$

expression qui devient, eu égard à la valeur de $h$,

$$dQ = \{ C - m\,(C - h) \}\, dt + r\,dm.$$

Supposons maintenant qu'on demande la quantité de chaleur à ajouter afin que la proportion pondérale de vapeur et de liquide reste in-

variable. Si le poids $m$ de la vapeur doit rester invariable, il faut qu'on ait

$$dm = 0:$$

de sorte que la chaleur à communiquer pour que le poids de la vapeur reste constante, se réduit à

$$dQ = \{ C - m ( C - h ) \} dt.$$

Cette quantité sera de même signe que $dt$ quand on aura

$$m < \frac{C}{C - h},$$

et de signe contraire quand

$$m > \frac{C}{C - h}.$$

Lorsqu'on dilate de la vapeur sans lui donner ni lui enlever de la chaleur, sa température baisse, c'est-à-dire que $dt$ est négatif: on doit donc, pour que les proportions d'eau et de vapeur ne changent pas, quand le volume augmente, enlever de la chaleur si

$$m < \frac{C}{C - h},$$

en donner si

$$m > \frac{C}{C - h}.$$

ne rien ajouter ni soustraire si

$$m = \frac{C}{C - h}.$$

Le contraire aura lieu dans le cas d'une compression.

Nous avons vu que pour l'eau la valeur de $h$ est négative entre $T = 0$ et $T = 230°$; il s'ensuit que pour l'eau on a entre ces limites

$$\frac{C}{C-h} < 1.$$

Lorsque la vapeur est parfaitement sèche, c'est-à-dire qu'il n'existe point d'eau en contact avec la vapeur, on a

$$m = 1:$$

de sorte qu'on aura

$$m > \frac{C}{C-h};$$

ce qui nous montre que nous devons ajouter de la chaleur afin qu'il ne se précipite point de vapeur lors de l'expansion. Au contraire nous devons en soustraire quand on comprime la vapeur, si nous voulons la maintenir à l'état de saturation. C'est ce que nous avions trouvé plus haut.

Mais lorsque la vapeur est mélangée avec de l'eau, les effets contraires ont lieu, si

$$m < \frac{C}{C-h}.$$

Dans le cas où l'on a

$$m = \frac{C}{C-h},$$

une variation de volume infiniment petite, sans

addition ni soustraction de chaleur, ne donne lieu à aucune liquéfaction de vapeur ou vaporisation d'eau.

Notons que $C$ et $h$ étant des fonctions de $t$, les proportions d'eau et de vapeur pour que cet effet ait lieu varient avec la température. D'après les valeurs de $C$ et $h$ données précédemment, la valeur de la fonction

$$\frac{C}{C-h} = \frac{1}{1-\frac{h}{C}}$$

croît à mesure que la température augmente. Ainsi la proportion dans laquelle doit se trouver la vapeur d'eau pour qu'aucune précipitation ni vaporisation n'ait lieu, pendant une variation infiniment petite de volume, est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

## CHAPITRE V.

### DILATATION DES CORPS SANS ADDITION NI SOUSTRACTION DE CHALEUR.

---

30. Un corps en se dilatant peut avoir à surmonter une résistance constamment égale à sa force élastique, ou une résistance moindre que sa force élastique. Dans le premier cas, le corps en se dilatant exécute un travail et ses particules n'acquièrent aucune vitesse sensible. Dans le second, le travail développé est moindre et les particules du corps acquièrent une vitesse finie. Lorsque cette vitesse s'éteint par le frottement mutuel des molécules du corps, la force vive qui y correspond est transformée par ce moyen en chaleur; ainsi, par exemple, si l'on met en communication deux vases, l'un vide, l'autre rempli d'air à une température et à une pression données, et si on laisse l'air se précipiter de celui-ci dans le premier,

toute la chaleur dépensée à imprimer aux molécules de l'air la force vive dont elles sont douées dans le mouvement, est restituée par le frottement pendant que la force vive s'éteint; motif pour lequel la température finale n'est après tout diminuée que de la quantité correspondante au travail intérieur.

Nous allons examiner séparément ces deux manières différentes dont l'expansion d'un corps peut avoir lieu, dans le cas où il ne reçoit ni ne donne aucune chaleur.

31. Lorsqu'on dilate ou que l'on comprime un corps sans lui donner ni lui enlever aucune chaleur, la chaleur élémentaire transmise, que nous avons désignée par $dQ$, est constamment nulle. Par conséquent on doit avoir

$$dQ = t\,d\varphi = 0.$$

Ainsi la fonction thermodynamique doit être constante.

La relation entre $p$, $v$, $t$ étant donnée, l'équation

$$\varphi = const.$$

fera connaître la loi suivant laquelle le volume varie avec la température, pendant la dilatation ou la compression sans addition ni soustraction de chaleur.

Au lieu d'employer la relation existante entre $p$, $v$, $t$, on peut se servir d'autres quantités, telles que les chaleurs spécifiques à volume

constant et à pression constante et les coefficients de dilatation et de compressibilité, quantités qui sont données directement par l'expérience.

La chaleur à transmettre à un corps pour que son volume et sa température s'accroissent de $dv$ et de $dt$, est (16)

$$dQ = M\,dv + N\,dt,$$

ou bien, en remplaçant $M$ per sa valeur résultant du second principe de la Thermodynamique,

$$dQ = A\,t\frac{dp}{dt}\,dv + N\,dt.$$

Dans le cas où le corps ne reçoit ni n'émet aucune quantité de chaleur, on a

$$A\,t\frac{dp}{dt}\,dv + N\,dt = 0;$$

d'où l'on tire

$$dt = -\frac{At}{N}\frac{dp}{dt}\,dv$$

pour l'abaissement de température $dt$ correspondant à un accroissement de volume $dv$.

La chaleur à transmettre à un corps pour augmenter sa pression et sa température de $dp$ et de $dt$, est (20)

$$P\,dp + K\,dt;$$

en remplaçant $P$ par sa valeur déduite du second

théorème de la Thermodynamique, et en égalant à zéro, il vient

$$K\,dt - At\,\frac{dv}{dt}\,dp = 0,$$

d'où l'on tire

$$dt = \frac{At}{K}\,\frac{dv}{dt}\,dp$$

pour l'expression du changement de température produit par un changement infinement petit de pression.

Pour les corps qui se contractent pendant que leur température s'élève, tels que l'eau entre 0° et 4°, le caoutchouc, etc. $\frac{dv}{dt}$ est négatif; alors $dt$ est de signe contraire à $dp$, ce qui indique que la compression subite produit dans ces corps un abaissement de température, et au contraire l'extension produit une élévation de température. On peut vérifier aisément ce résultat avec une lanière de caoutchouc qu'on tend rapidement en l'approchant des lèvres. On constatera ainsi que l'allongement résultant d'une traction en élève la température.

On trouverait, au contraire, un abaissement de température en allongeant un fil métallique.

Pour l'application des formules précédentes aux substances solides ou liquides, il est plus commode de leur donner une autre forme.

Soit $\alpha$ le coefficient de dilatation pour chaque degré de température, la pression restant constante; soit $\beta$ le coefficient de compressibilité à température constante, nous aurons

$$\frac{dv}{dt} = \alpha v \qquad (p \text{ constant})$$

$$\frac{dv}{dp} = -\beta v \qquad (t \text{ constant})$$

Lorsque $v$ est constant, on a

$$\frac{dv}{dt} dt + \frac{dv}{dp} dp = 0,$$

d'où l'on tire

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\frac{dv}{dt}}{\frac{dv}{dp}},$$

ou bien, eu égard aux valeurs précédentes des dérivées de $v$ par rapport à $t$ et à $p$,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{\beta}.$$

En substituant ces valeurs dans les expressions de $dt$, trouvées plus haut, il vient

$$dt = -\frac{At}{N} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot dv,$$

$$dt = \frac{At}{K} \alpha v \, dp$$

pour l'élévation de température due à la com-

pression avant qu'aucune quantité de chaleur ne soit transmise extérieurement.

32. Pour les gaz la fonction thermodynamique étant connue, il devient facile de déterminer la loi suivant laquelle la température varie avec le volume et avec la pression, dans le cas où le gaz ne reçoit ni ne donne jamais aucune chaleur.

Nous avons pour les gaz (24)

$$\varphi - \varphi_0 = \log\left(\frac{t}{t_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c}.$$

La fonction $\varphi$ devant être constante, on aura

$$\log\left(\frac{t}{t_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c} = 0,$$

et, par suite,

$$\left(\frac{t}{t_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c} = 1;$$

d'où l'on déduit, en posant

$$\frac{k}{c} = \gamma,$$

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1},$$

ce qui donne la loi suivant laquelle la température varie avec le volume.

Pour trouver la loi qui règle la pression, rappelons-nous qu'on a

$$pv = Rt \quad \text{et} \quad p_0 v_0 = Rt_0;$$

d'où

$$\frac{v_0}{v} = \frac{p}{p_0} \cdot \frac{t_0}{t}.$$

En substituant, on obtient

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

On trouvera enfin entre la pression et le volume la relation

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma}.$$

Ces relations entre la température, le volume et la pression d'un gaz qui se dilate sans recevoir et sans donner de la chaleur sont connues depuis longtemps.

33. Pour obtenir le travail mécanique exercé par un gaz dans ce cas particulier, on n'a qu'à remplacer $p$ par $p_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma}$, dans l'expression,

$$T = \int_{v_0}^{v} p dv;$$

ce qui fournit

$$T = p_0 v_0^{\gamma} \int_{v_0}^{v} \frac{dv}{v^{\gamma}}.$$

En intégrant, il vient

$$T = \frac{p_0 v_0}{\gamma - 1} \left\{ 1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1} \right\}.$$

On peut donner à cette expression de $T$ les autres formes suivantes :

$$T = \frac{p_0 v_0}{\gamma - 1} \left\{ 1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right\},$$

$$T = \frac{p_0 v_0}{\gamma - 1} \left( 1 - \frac{t}{t_0} \right),$$

$$T = \frac{1}{\gamma - 1} (p_0 v_0 - pv),$$

$$T = c\,J\,(t_0 - t).$$

54. Dans le cas où l'on dilate un mélange d'eau et de vapeur sous l'action d'une pression extérieure constamment égale à sa force élastique variable, sans addition ni soustraction de chaleur, on doit avoir (25)

$$\varphi = \int \frac{C\,dt}{t} + \frac{mr}{t} = const.$$

Si $m_0$, $t_0$, $r_0$ sont les valeurs initiales de $m$, $t$, $r$, on aura

$$\frac{mr}{t} - \frac{m_0 r_0}{t_0} = \int_t^{t_0} \frac{C\,dt}{t}$$

pour la loi qui lie ces quantités entre elles. Puis

que $r$ et $C$ sont des fonctions de $t$ seule, on en tirera

$$m = \frac{t}{r}\left(\frac{m_0 r_0}{t_0} - \int_{t_0}^{t} \frac{C\,dt}{t}\right)$$

pour la valeur de $m$ en fonction de $t$.

Pour avoir la valeur du volume $v$ en fonction de la température $t$, il suffira d'introduire la valeur précédente de $m$ dans l'équation

$$v = \sigma + m(s - \sigma) = \sigma + \frac{mr}{At\frac{dp}{dt}}.$$

Il en résulte

$$v = \sigma + \frac{J}{\frac{dp}{dt}}\left\{\frac{m_0 r_0}{t_0} - \int_{t_0}^{t} \frac{C\,dt}{t}\right\}.$$

A l'aide de cette équation on pourra déterminer la température après la dilatation d'un mélange de vapeur et d'eau, quand les quantités $C$, $r$, $\sigma$, $p$ sont données en fonction de $t$. En substituant ensuite la valeur de $t$ ainsi trouvée, dans l'expression de $m$, on obtiendra la proportion pondérale de vapeur après l'expansion.

On pourrait à l'aide de ces équations vérifier numériquement les faits signalés à l'art. 29.

35. Le travail externe développé par le mélange, pendant que son volume croît de $dv$, est

$$p\,dv.$$

Tant que la vapeur est saturée $p$ n'est fonction que de $t$, de manière qu'on aura

$$p\,dv = d\,(pv) - v\,\frac{dp}{dt}\,dt,$$

ou bien, eu égard à

$$\frac{dp}{dt} = \frac{J}{s-\sigma}\cdot\frac{r}{t},$$

$$p\,dv = d\,(pv) - J\,\frac{v}{s-\sigma}\cdot\frac{r\,dt}{t};$$

et puisque

$$v = \sigma + m\,(s-\sigma),$$

$s$ et $\sigma$ n'étant fonction que de $t$, on obtient

$$p\,dv = d\,\{\,mp\,(s-\sigma)\,\} - J\,\frac{mr\,dt}{t} + p\,\frac{d\sigma}{dt}\,dt.$$

Telle est l'expression de l'élément du travail produit par la détente d'un mélange d'eau et de vapeur.

Si nous introduisons maintenant la condition que ce mélange ne reçoive ni ne décharge aucune chaleur, en vertu de laquelle on a

$$C\,dt + t\,d\left(\frac{mr}{t}\right) = 0,$$

on obtiendra

$$p\,dv = d\,\{\,mp\,(s-\sigma)\,\} - J\,d\,(mr) - J\,C\,dt + p\,\frac{d\sigma}{dt}\,dt;$$

d'où l'on déduit, en intégrant,

$$\int_{v_0}^{v} p\,dv = mp(s-\sigma) - m_0 p_0 (s_0 - \sigma_0) - J(mr - m_0 r_0)$$
$$- J\int_{t_0}^{t} C\,dt + \int_{t_0}^{t} p \frac{d\sigma}{dt}\,dt,$$

ou bien, en ayant égard aux équations

$$s - \sigma = J \frac{r}{t\dfrac{dp}{dt}},$$

$$\frac{mr}{t} - \frac{m_0 r_0}{t_0} = \int_{t}^{t_0} \frac{C\,dt}{t},$$

$$T = J\frac{m_0 r_0}{t_0}\left\{\frac{p}{\dfrac{dp}{dt}} - \frac{p_0}{\left(\dfrac{dp}{dt}\right)_0} + t_0 - t\right\} + J\left\{t - \frac{p}{\dfrac{dp}{dt}}\right\}\int_{t_0}^{t} \frac{C\,dt}{t}$$
$$- J\int_{t_0}^{t} C\,dt + \int_{t_0}^{t} p\frac{d\sigma}{dt}\,dt.$$

**36.** L'expansion d'un fluide élastique, sous l'action d'une pression graduellement décroissante et constamment en équilibre avec sa force élastique variable, développe un travail mécanique et donne lieu, par conséquent, quand on ne fournit aucune chaleur du dehors, à la disparition d'une quantité de chaleur équivalente, dont est diminuée la chaleur

disponible du fluide qui est égale à la somme de la chaleur interne et de la chaleur correspondante au travail intérieur. Mais si l'expansion s'opère sans développement de travail mécanique extérieur, si l'espace limité qui contient le fluide est mis subitement en communication avec un autre espace limité absolument vide, la chaleur disponible de celui-ci, lorsque l'état de repos sera rétabli, après l'expansion terminée, n'aura subi, en définitive, aucune variation; car la chaleur employée à communiquer aux particules du fluide les vitesses avec lesquelles elles se précipitent d'un espace dans l'autre, sera intégralement restituée par leur frottement mutuel en se réduisant au repos.

La chaleur disponible $U$ devant rester invariable après l'expansion libre d'un corps, nous aurons l'équation (22)

$$U - U_0 = c\,(t - t_0) + A\int_{v_0}^{v} \left( t\,\frac{dp}{dt} - p \right) dv = 0,$$

laquelle jointe à l'équation caractéristique du corps

$$p = f\,(v, t),$$

fournira la relation qu'auront entre elles les deux variables $v$, $t$ après l'expansion libre sans addition ni soustraction de chaleur.

Appliquons ces équations aux gaz et aux vapeurs.

57. Pour les gaz on a

$$p\,v = R\,t,$$

d'où

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v},$$

et, par suite,

$$t\,\frac{dp}{dt} = \frac{Rt}{v} = p.$$

L'équation précédente, appliquée au gaz, prend donc la forme

$$c\,(t - t_0) = 0,$$

ou bien

$$t = t_0.$$

Ce résultat nous apprend que la température d'un gaz qui se dilate, sans produire du travail, reste invariable; c'est ce qui a été confirmé expérimentalement par MM. Joule et Regnault.

M. Joule ayant comprimé de l'air atmosphérique sous la pression de 22 atmosphères dans un récipient métallique, l'a laissé se précipiter de celui-ci dans un autre récipient de même capacité où l'on avait fait le vide. La force élastique de l'air se réduisit ainsi de 22 atmosphères à 11. Les thermomètres les plus délicats, immergés dans l'eau qui baignait les deux récipients, n'ont pu accuser la moindre variation de température occasionnée par la détente de l'air.

Si au calorimètre unique où se trouvaient à la fois contenus les deux récipients, on substituait deux calorimètres dont l'un contenait seulement le vase où l'air était comprimé, et l'autre le vase vide, M. Joule reconnut que celui-ci s'échauffait, tandis que l'autre se refroidissait lorsque la communication était établie entre le deux récipients; mais qu'il y avait compensation exacte entre les deux effets opposés. L'échauffement du vase vide où se précipite l'air est dû à la disparition de la force vive des molécules d'air par leur frottement réciproque, force vive qui se transforme en une quantité équivalente de chaleur; et le refroidissement du vase, où l'air était comprimé, est dû à la production de cette même force vive aux dépens de la chaleur interne de l'air.

Si le travail intérieur qui accompagne la dilatation est nul, comme ce serait le cas dans les gaz qui suivraient rigoureusement la loi

$$pv = Rt,$$

gaz qu'on appelle pour cette raison parfaits, ou s'il est du moins inappréciable aux méthodes calorimétriques ordinaires, comme c'est le cas dans tous les gaz, il doit exister une compensation parfaite entre ces deux effets d'échauffement d'une part et de refroidissement de l'autre; c'est ce qui avait lieu dans l'expérience de M. Joule.

38 Passons au cas des vapeurs saturées. Dans ces corps la pression $p$ est seulement fonction de

la température $t$: il s'ensuit que l'équation générale appliquée aux vapeurs saturées, prend la forme

$$c(t - t_0) + A\,v\left[t\left(\frac{dp}{dt}\right) - p\right] - A\,v_0\left[t_0\left(\frac{dp}{dt}\right)_0 - p_0\right] = 0.$$

A l'aide de cette équation et de la relation entre $p$ et $t$, propre aux vapeurs saturées, on pourra trouver la température finale $t$ après le passage de la vapeur du volume initial $v_0$ au volume final $v$.

Il va sans dire que cette équation n'est valable qu'autant que la vapeur se maintient saturée. Dès que la vapeur devient surchauffée il faudra employer l'équation générale en mettant pour $p$ la fonction de $t$ et $v$ propre à la vapeur surchauffée.

La proportion de vapeur et d'eau liquide contenue dans le mélange après l'expansion sans production de travail extérieur, sera donnée par l'équation

$$v = \sigma + m\,(s - \sigma),$$

d'où l'on tire, en ayant égard à l'équation

$$\frac{r}{s - \sigma} = A\,t\frac{dp}{dt},$$

$$m = A\frac{t}{r}\cdot\frac{dp}{dt}(v - \sigma).$$

Le second membre de cette équation étant tout en fonction de $t$ et de $v$, fournira la proportion de vapeur contenue dans le mélange après la détente.

Il importe de remarquer que la proportion de la vapeur s'accroît par la détente, ou en d'autres termes, que l'expansion d'un mélange d'eau et de vapeur opérée sans production de travail extérieur est accompagnée de la vaporisation d'une partie de l'eau liquide.

Pour le faire voir il est bon de donner une autre forme à l'expression

$$dU = cdt + Ad\left(vt\frac{dp}{dt} - vp\right)$$

de la quantité de chaleur disponible contenue dans la vapeur à l'état de saturation.

En ayant égard aux deux équations

$$v = \sigma + m(s - \sigma),$$

$$\frac{r}{s - \sigma} = At\frac{dp}{dt},$$

il vient

$$dU = cdt + d\left(\frac{\sigma r}{s - \sigma}\right) + d(mr) - Ad(p\sigma) - Ad\left[mp(s - \sigma)\right].$$

Puisque $p$ et $\sigma$ sont fonctions seulement de $t$, on aura

$$d(p\sigma) = \sigma\frac{dp}{dt}dt + p\frac{d\sigma}{dt}dt,$$

ou bien, en mettant pour $\frac{dp}{dt}$ sa valeur,

$$Ad(p\sigma) = \frac{\sigma r\, dt}{t(s - \sigma)} + Ap\frac{d\sigma}{dt}dt.$$

On aura, par conséquent,

$$dU = cdt + td\left[\frac{\sigma r}{t(s-\sigma)}\right] + d(mr) - Ad\left[mp(s-\sigma\right]$$
$$- Ap\frac{d\sigma}{dt}dt.$$

Or, nous avons posé (25)

$$Cdt = cdt + td\left[\frac{\sigma r}{t(s-\sigma)}\right],$$

conséquemment nous aurons

$$dU = Cdt + d(mr) - Ad\left[mp(s-\sigma)\right] - Ap\frac{d\sigma}{dt}dt.$$

Donc si un mélange d'eau et de vapeur du poids de $1^k$, dont une partie $m_0$ est à l'état de vapeur et une partie $1 - m_0$ à l'état liquide, à la température $t_0$ et sous la pression correspondante $p_0$, passe d'une manière quelconque à un nouvel état dans lequel la partie en état de vapeur soit $m$ et par suite celle à l'état liquide soit $1 - m$, à la température $t$ et sous la pression correspondante $p$, la variation de la chaleur disponible dans le passage du premier état au second sera exprimée par

$$U - U_0 = mr - m_0 r_0 - Apm(s-\sigma) + Ap_0 m_0(s_0 - \sigma_0) + \int_{t_0}^{t} Cdt,$$

en négligeant, ce qui est toujours permis vu sa petitesse, le terme

$$A\int_{t_0}^{t} p\frac{d\sigma}{dt}dt$$

qui exprime la chaleur consommée à la dilatation de l'eau liquide.

Si l'on prend pour état initial celui où toute l'eau est à l'état liquide, on aura

$$m_0 = 0,$$

et l'excès de la chaleur disponible d'un kilogramme de vapeur humide, composé d'un poids $m$ de vapeur et $1 - m$ d'eau liquide, à la température $t$ et à la pression $p$, sur la chaleur disponible d'un kilogramme d'eau liquide à $t_0$, sera exprimé par

$$U - U_0 = mr - A\,p\,m\,(s - \sigma) + \int_{t_0}^{t} C\,dt.$$

Il est aisé de s'assurer à l'aide des tables qu'on possède des divers éléments de la vapeur à l'état de saturation que cette quantité diminue à mesure que la température $t$ diminue, si l'on maintient constante la proportion pondérale $m$ de la vapeur contenue dans le mélange.

Or, quand un mélange d'eau et de vapeur augmente de volume, sans addition ni soustraction de chaleur et sans avoir produit finalement aucun travail mécanique extérieur, bien que sa température diminue, sa chaleur disponible reste invariable; donc il contient, après l'expansion, une quantité de chaleur disponible supérieure à celle qui est nécessaire pour la constitution d'un mélange composé d'un poids $m$ de vapeur et d'un

poids $1 - m$ d'eau à la température $t$ qui s'établit naturellement. On doit en conclure que la détente sans aucun développemement de travail mécanique extérieur produit une augmentation dans la partie d'eau en vapeur.

D'après cela il est clair que si tout le kilogramme d'eau était, avant l'expansion à l'état de vapeur saturée, sans mélange d'eau liquide, il doit, l'expansion terminée, se trouver spontanément surchauffé: car il contiendra une quantité de chaleur disponible supérieure à celle qui est nécessaire pour la constitution de la vapeur saturée.

Afin de se rendre bien compte de ce qui se passe dans la détente d'un mélange de vapeur et d'eau liquide, opérée sans production de travail mécanique extérieur, il est bon d'appliquer nos formules à un cas numérique.

39. Un mélange d'eau et de vapeur pesant 1 kilogr. est contenu dans un vase imperméable à la chaleur de la capacité de $0^{mc}$, 365, à la température de 150° au-dessus de la glace fondante, et à la pression correspondante de 3581,23 millimètres de mercure. Ce vase est mis en communication avec un autre vase vide, également imperméable à la chaleur et de la capacité de $0^{mc}$,791, dans lequel la vapeur se répand librement.

On demande:

1° Quel sera l'état final du mélange à la suite de cet accroissement de volume, après que tout mouvement aura cessé dans la masse, c'est-à-dire

quelles seront, sous le nouveau volume de $1^{mc},156$, la température, la pression et la composition de l'ensemble en vapeur et en eau liquide.

2° Quelle doit être l'étendue de l'espace vide dans lequel on laisse répandre librement la vapeur pour que tout le kilogramme d'eau soit vaporisé, sans que la vapeur soit surchauffée, et quelle sera alors la température et la pression de ce kilogramme de vapeur à saturation et sèche.

L'expansion n'étant accompagnée, dans les circonstances du problème, d'aucun travail mécanique extérieur, ni d'aucune transmission de chaleur, la quantité de chaleur disponible devra rester invariable, en sorte qu'on devra avoir l'équation

$$mr - m_0 r_0 - A pm(s - \sigma) + A p_0 m_0 (s_0 - \sigma_0) + \int_{t_0}^{t} C dt = 0$$

qu'on peut mettre sous la forme

$$(v - \sigma)\left[t\left(\frac{dp}{dt}\right) - p\right] + J\int_{274}^{t} C dt = (v_0 - \sigma_0)\left[t_0\left(\frac{dp}{dt}\right)_0 \quad p_0\right] + J\int_{274}^{t_0} C dt.$$

Si l'on convient d'évaluer les pressions en millimètres de mercure, il faudra prendre $J$ égal à l'équivalent de la chaleur exprimé en kilogrammètres, divisé par la densité 13,59593 du mercure.

Les données du problème sont

$t_0 = 150 + 274 = 424°$,

$p_0 = 3581,23$ millimètres de mercure(1) ,

$v_0 = 0^{mc},365, \quad v = 1^{mc},156$,

$\sigma_0 = 0^{mc},00104, \quad \sigma = 0^{mc},00104$,

$$J = \frac{425}{13,59593} = 31,26,$$

$$C = 1 + 0,000.04\,(t - 274) + 0,000.000.9\,(t - 274)^2,$$

$$\int_{274}^{t} C\,dt = t - 274 + 0,000.02\,(t - 274)^2 + 0,000.000.3\,(t - 274)^3,$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_0 = 96,17^{(1)} ,$$

$$\int_{274}^{424} C\,dt = 151,4625 .$$

En substituant ces valeurs numériques, on obtient

$$1,15496\left[t\left(\frac{dp}{dt}\right) - p\right] + 31,26\int_{274}^{t} C\,dt = 18272,2,$$

ou bien

$$t\left(\frac{dp}{dt}\right) - p + 27,07\int_{274}^{t} C\,dt = 15820,6.$$

(1) Tables de Zeuner dans son *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie*, reproduites par Hirn dans son *Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la chaleur*, 1862.

Il s'agit de trouver la valeur de $t$ qui satisfait à cette équation. En remarquant que le premier membre de cette équation est une fonction croissante avec $t$, on parviendra facilement après quelques essais à trouver que la valeur de $t$ est comprise entre 379° et 384° ; en effet pour

$$t = 105 + 274 = 379$$

on a, d'après les tables,

$$p = 906{,}41,$$

$$\frac{dp}{dt} = 31{,}45,$$

de sorte qu'on obtient

$$t\frac{dp}{dt} - p = 11013{,}14.$$

De plus, on a

$$\int_{274}^{379} C\,dt = 105{,}568.$$

Par suite le premier membre se réduit à 13870, 9. Ce résultat étant inférieur de 1949, 7 au second membre de l'équation à résoudre, la valeur

$$t = 105° + 274°$$

pèche par défaut.

En essayant

$$t = 110 + 274 = 384,$$

correspondant à

$$p = 1075,37,$$

$$\frac{dp}{dt} = 36,22,$$

$$\int_{274}^{384} C\,dt = 110,641,$$

on arrive à la valeur 15828, 2 qui est seulement supérieure de 7, 6 au second membre.

La température cherchée est donc comprise entre 379° et 384° et beaucoup plus rapprochée de 384°. En divisant l'intervalle en parties proportionnelles aux différences, on trouve pour la valeur de la température, après la détente du volume $0^{mc}, 565$ au volume $1^{mc}, 156$,

$$t = 274 + 109,98 = 383°,98,$$

température correspondante à la pression

$$p = 1074^{mm},65$$

ou à $1^{atm}, 414$.

La composition du mélange en eau liquide et en vapeur est donnée par la formule souvent employée

$$m = \frac{v - \sigma}{s - \sigma}.$$

Avant l'expansion on avait

$$v_0 = 0^{mc},365,$$
$$s_0 = 0^{mc},3834,$$
$$\sigma_0 = 0^{mc},00104.$$

Avec ces valeurs numériques on trouve

$$m_0 = 0^k,9519\,,$$
$$1 - m_0 = 0\,,0481\,,$$

c'est-à-dire que le mélange pesant un kilogramme était avant la détente composé de $0^k$, 9519 de vapeur et de $0^1$, 0481 d'eau liquide.

Après l'expansion la température étant tombée à 383°, 98, le volume du kilogramme de vapeur est d'après les tables

$$s = 1,\ 1876\,;$$

et comme

$$v = 1,\ 156,$$

on obtiendra

$$m = 0,\ 9734\,,$$
$$1 - m = 0,\ 0266\,,$$

c'est-à-dire que la composition du mélange après la détente sera devenue de $0^k$, 9734 de vapeur et de $0^k$,0266 d'eau liquide.

On voit que, par l'effet de l'expansion libre, il s'est vaporisé $0^k$, 0215 d'eau.

Pour résoudre la seconde partie de la question, on doit trouver la température qui rend $v$ égal au volume spécifique de la vapeur corres-

pondant à cette température, ou, en d'autre termes, on doit résoudre l'équation

$$(s-\sigma)\left[ t \left(\frac{dp}{dt}\right) - p \right] + 31,26 \int_{274}^{t} C\, dt = 18272,2$$

par rapport à $t$.

Après quelques tâtonnements, on trouve que pour

$$t = 30 + 274 = 304°,$$

correspondant aux valeurs

$$s = 33,370,$$
$$p = 31,548,$$
$$\frac{dp}{dt} = 1,812,$$
$$\int_{274}^{304} C\, dt = 30,026,$$

le premier membre de l'équation à résoudre se réduit à 18267,1, nombre trop petit de 5,1; tandis que pour

$$t = 35 + 274 = 309°,$$

correspondant à

$$s = 25,542,$$
$$p = 41,827,$$
$$\frac{dp}{dt} = 2,318,$$
$$\int_{274}^{309} C\, dt = 35,037,$$

on trouve 18521, valeur trop grande de 48,8.

Donc la valeur cherchée est comprise entre 304° et 309° et plus rapprochée de 304°. En divisant l'intervalle en parties proportionnelles aux différences, on trouve

$$t = 304,47$$

qui correspond à

$$s = 32,634.$$

Ainsi l'espace vide dans lequel on devra laisser se dilater le mélange pesant $1^k$ pour qu'il passe à l'état de vapeur sèche saturant exactement l'espace total, est égal à $32^{mc},634$ ou à peu près égal à 89,4 fois le volume primitif. Par l'effet de cette dilatation la température tombe de 150° à 30°,47 au-dessus de la glace fondante.

En résumé, un mélange composé de $0^k,9519$ de vapeur et de $0^k,0481$ d'eau liquide, occupant le volume de $0^{mc},365$, à la température de 150° au-dessus de la glace fondante, sous la pression correspondante de $3581^{mm},25$ de mercure ou de $4^{atm},712$ étant donné, si on lui permet de se répandre librement dans un espace vide de $1^{mc},156$, la température tombera à 109°,98, la pression à $1074^{mm},65$ ou à $1^{atm},414$, et sa composition sera de $0^k,9734$ de vapeur et de $0^k,0266$ d'eau liquide. Si l'espace vide dans lequel on permet à la vapeur de se dilater librement est de $32^{mc},634$, toute l'eau sera vaporisée, sans que la vapeur soit surchauffée, la température tombera à 30°,47 et la pression à $32^{mm},4$ ou à $0^{atm},043$.

# CHAPITRE VI.

## THÉORIE DE L'ÉCOULEMENT DES FLUIDES.

40. Les principes de la Thermodynamique que nous venons d'exposer s'appliquent à plusieurs questions qui, avant leur découverte, ne pouvaient être traitées que d'une manière imparfaite et assez peu rationnelle; parmi ces questions nous allons nous occuper plus spécialement de celles qui se rapportent à l'écoulement des fluides, au mouvement des projectiles dans les armes à feu, et aux effets des moteurs thermiques.

En commençant par l'écoulement des fluides, soit un réservoir, contenant un fluide, liquide ou gazeux, sous une pression constante $p_0$ qui sera réglée, si l'on veut, par une colonne liquide d'une hauteur constante. Le fluide s'écoule par un orifice dans un milieu extérieur où la pression également invariable est égale à $p$. Il s'agit de trouver la vitesse d'écoulement du fluide.

Si nous considérons un kilogramme du fluide dans son état initial, quand il est dans le réservoir, et dans son état final, après sa sortie du réservoir, on pourra lui appliquer la formule $(I)$ générale de la Thermodynamique

$$Q = U - U_0 + A\,T + \frac{1}{2} A\,(F - F_0),$$

où $Q$ désigne la chaleur reçue du dehors pendant le changement d'état, $U - U_0$ la variation de la chaleur disponible que possède le fluide, $T$ le travail développé, $F - F_0$ l'accroissement de la force vive.

Le fluide en sortant, sous le volume final $v$, doit surmonter la pression $p$ du milieu ambiant, ce qui donne lieu à un travail égal à $pv$. D'un autre côté, la colonne liquide qui maintient la pression constante dans le réservoir, pendant l'écoulement, est descendue de manière à envahir l'espace délaissé par le volume $v_0$ de fluide, sous la pression $p_0$, qui s'est écoulé; de là un travail exprimé par $p_0 v_0$. Le travail développé pendant le changement d'état est donc

$$T = pv - p_0 v_0.$$

Si l'on désigne par $u$ la vitesse de sortie, la force vive du fluide sorti, dont le poids est égal à $1^k$, et dont la masse, par conséquent, est exprimée par $\frac{1}{g}$, $g$ désignant la gravité, sera égale à

$$\frac{u^2}{g}.$$

Comme le fluide était primitivement à l'état de repos, on aura

$$F - F_0 = \frac{u^2}{g}.$$

Cela posé, la formule générale précédente deviendra

$$\frac{u^2}{2g} = p_0 v_0 - pv + J(Q + U_0 - U),$$

en faisant, comme à l'ordinaire,

$$\frac{1}{A} = J.$$

De cette formule on déduira la vitesse $u$ de l'écoulement, dans la section où la pression du fluide sera devenue égale à la pression extérieure $p$.

Avant d'aller plus loin, il importe de remarquer que cette formule subsiste dans tous les cas, et indépendamment des frottements et autres résistances passives que le fluide peut avoir à surmonter dans le trajet du réservoir à l'orifice. En effet, si ces frottements et résistances passives donnent lieu, pour chaque unité de poids, à un travail résistant $R$, la demi-force vive $\frac{u^2}{2g}$ sera diminuée d'autant, et l'on devra par conséquent introduire le terme $-R$ dans le second membre de l'équation. Mais le travail résistant $R$ sera accompagné du développement d'une quantité de chaleur équivalente, exprimée par $AR$, laquelle s'ajoutera, dans le second membre de la même

équation, à la chaleur $Q$ reçue de l'extérieur. Ceci introduira donc dans la valeur de $\frac{u^2}{2g}$ un terme additif $JAR$ précisément égal au terme soustractif $-R$ et le fera disparaître. Ainsi la même équation subsiste dans tous les cas, quelles que soient la forme de l'orifice ou ajutage, la longueur du tuyau qui le précède et autres causes qui peuvent occasionner des résistances au mouvement ; bien entendu que le tuyau soit absolument imperméable à la chaleur.

Si le fluide, dans son trajet du réservoir à l'orifice, s'élève ou s'abaisse d'une hauteur verticale $h$ assez considérable pour qu'on doive tenir compte de l'action de la gravité, il faudra introduire dans la formule générale le travail moteur ou résistant dû à cette action pour une unité de poids du fluide, et la formule ainsi complétée devient

$$\frac{u^2}{2g} = p_0 v_0 - pv + J(Q + U_0 - U) \pm h,$$

le signe + ou le signe — devant être pris suivant que le fluide s'est abaissé ou élevé en passant du réservoir à l'orifice d'écoulement.

Cette formule, avec le signe inférieur, est applicable à l'écoulement de l'air par une cheminée verticale de hauteur $h$.

41. Pour appliquer la formule générale précédente à un fluide particulier, il faudra connaître

la variation $U - U_0$ de la chaleur disponible pour ce fluide. Nous avons donné au chapitre IV, l'expression générale de cette variation, et son expression particulière pour les gaz et pour les vapeurs; nous avons donc tout ce qui est nécessaire pour calculer la vitesse d'écoulement des gaz et des vapeurs.

En commençant par les gaz, on a vu (24) que dans ceux-ci le travail intérieur, pendant le passage d'un état à un autre, est nul, de sorte que la variation de la chaleur disponible est égale à la variation de la chaleur interne. On a donc

$$U_0 - U = c\,(t_0 - t),$$

$c$ désignant la capacité calorifique absolue qui dans les gaz se confond avec la chaleur spécifique à volume constant; $t_0$ et $t$ les températures correspondantes aux pressions $p_0$ et $p$. On a, en outre,

$$p_0\, v_0 = R\, t_0,$$
$$pv = Rt.$$

En substituant ces valeurs dans la formule générale, on obtient

$$\frac{u^2}{2g} = R\,(t_0 - t) + J\,Q + J\,c\,(t_0 - t),$$

et, en vertu de la relation (24)

$$R = J\,(k - c),$$

il vient

$$\frac{u^2}{2g} = J\,Q + J\,k\,(t_0 - t),$$

$k$ étant la chaleur spécifique à pression constante.

Lorsqu'on suppose que l'écoulement a lieu sans addition ni soustraction de chaleur, on obtient

$$\frac{u^2}{2g} = J\,k\,(t_0 - t).$$

La température $t_0$ peut être facilement mesurée dans le réservoir, aussi bien que la pression $p_0$. Quant à la température $t$, on peut la déterminer en fonction des pressions $p_0$, $p$ et de la température $t_0$ au moyen de la relation

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

qui existe entre ces quantités (52) lorsqu'un gaz se détend sans recevoir ni émettre aucune chaleur. D'après cela on obtient

$$\frac{u^2}{2g} = J\,k\,t_0\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

où $\gamma$ désigne le rapport $\frac{k}{c}$.

Il sera quelquefois plus commode d'employer le volume spécifique initial $v_0$ du gaz au lieu de la température initiale $t_0$. Il n'y a pour cela qu'à se rappeler que

$$p_0\,v_0 = R t_0\,;$$

de sorte qu'on aura

$$\frac{u^2}{2g} = \frac{J\,k\,p_0 v_0}{R}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right],$$

ou bien

$$\frac{u^2}{2g} = \frac{\gamma\,p_0\,v_0}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right].$$

42. Dans la théorie ordinaire de l'écoulement des gaz, on suppose que la température du gaz, dans le trajet qu'il parcourt jusqu'à l'orifice, demeure invariable. Cela n'est possible qu'autant qu'on fournit de l'extérieur une certaine quantité de chaleur au gaz pour maintenir sa température constante pendant qu'il se dilate. Les principes de la théorie mécanique de la chaleur vont nous permettre de calculer l'écoulément dans ce cas, ainsi que la quantité de chaleur à fournir du dehors au gaz.

Puisque la température est constante on aura

$$t_o = t,$$
$$p_o v_o = p v.$$

Ainsi la formule générale se réduira à

$$\frac{u^2}{2g} = J Q.$$

Il s'agit maintenant de déterminer la quantité $Q$. Nous avons vu (24) que la quantité de chaleur à transmettre à un gaz, pour que, sa température restant constante, son volume augmente de $dv$, est

$$M\,dv = A\,p\,dv.$$

Ainsi la quantité de chaleur à donner pour faire passer le volume de $v_o$ à $v$, sera exprimée par

$$A \int_{v_o}^{v} p\,dv.$$

La température demeurant invariable, on a entre $p$ et $v$ la relation

$$p\,v = p_0\,v_0 = const.\,;$$

d'où l'on tire

$$p = \frac{p_0\,v_0}{v}\,.$$

Par conséquent l'intégrale deviendra

$$A\int_{v_0}^{v} \frac{p_0\,v_0}{v}\,dv = A\,p_0\,v_0\,log\,\frac{v}{v_0}\,.$$

On aura donc

$$Q = A\,p_0\,v_0\,log\,\frac{v}{v_0},$$

$$\frac{u^2}{2g} = p_0 v_0\,log\,\frac{v}{v_0},$$

ou bien, en remplaçant $\frac{v}{v_0}$ par le rapport $\frac{p_0}{p}$ qui lui est égal, et désignant par $\varpi_0$ le poids de l'unité de volume du gaz à la température $t_0$ et sous la pression $p_0$, c'est-à-dire en posant

$$v_0 = \frac{1}{\varpi_0},$$

on aura

$$Q = A\,\frac{p_0}{\varpi_0}\,log\,\frac{p_0}{p},$$

$$\frac{u^2}{2g} = \frac{p_0}{\varpi_0}\,log\,\frac{p_0}{p}\,.$$

C'est la formule ordinaire pour l'écoulement des gaz. Quand les pressions $p_0$ et $p$ sont très-peu différentes l'une de l'autre, cette formule donne des résultats assez peu éloignés de ceux qui sont fournis par la formule trouvée précédemment. En effet, si à la place de $\frac{p_0}{p}$ on met

$$1 + \frac{p_0 - p}{p}$$

dans les deux formules, et si l'on développe par rapport à la quantité assez petite

$$\frac{p_0 - p}{p},$$

on tombe sur la formule

$$\frac{u^2}{2g} = v_0 (p_0 - p),$$

en ne retenant que la première puissance.

Mais si la différence des pressions $p_0 - p$ se rapproche de $p$ ou le surpasse, les deux formules donnent des résultats différents.

45. Passons maintenant aux vapeurs saturées. On a pour celles-ci (38)

$$U_0 - U = m_0 r_0 - mr - A p_0 m_0 (s_0 - \sigma_0) + A pm (s - \sigma) + \int_t^{t_0} C\, dt - A \int_t^{t_0} p \frac{d\sigma}{dt}\, dt,$$

ou bien, puisqu'on a

$$v = \sigma + m(s - \sigma),$$

on aura

$$U_0 - U = m_0 r_0 - mr - A p_0 (v_0 - \sigma_0) + A p (v - \sigma)$$
$$+ \int_t^{t_0} C\, dt - A \int_t^{t_0} p \frac{d\sigma}{dt} dt.$$

En substituant cette valeur dans l'équation générale de l'écoulement, on obtient, dans le cas de $Q = 0$,

$$\frac{u^2}{2g} = J(m_0 r_0 - mr) + J \int_t^{t_0} C\, dt + p_0 \sigma_0 - p\sigma$$
$$- \int_t^{t_0} p \frac{d\sigma}{dt} dt.$$

Or nous avons (34) pour un mélange d'eau et de vapeur qui se dilate, sans recevoir ni émettre aucune chaleur, la relation

$$mr = \frac{t}{t_0} m_0 r_0 + t \int_t^{t_0} \frac{C\, dt}{t}.$$

En substituant cette valeur, il vient

$$\frac{u^2}{2g} = \frac{J m_0 r_0}{t_0}(t_0 - t) - J t \int_t^{t_0} \frac{C\, dt}{t} + J \int_t^{t_0} C\, dt$$
$$+ p_0 \sigma_0 - p\sigma - \int_t^{t_0} p \frac{d\sigma}{dt} dt.$$

Les quantités $C$, $\sigma$ étant des fonctions de $t$, cette formule ne contiendra d'autre inconnue que $t$. La pression du milieu dans lequel s'écoule la vapeur humide étant donnée, la température $t$ de la vapeur saturée sous cette pression pourra être calculée par les formules empiriques connues ou par les tables qu'on possède.

La composition, en vapeur et en eau liquide, du fluide qui traverse l'orifice d'écoulement, est fournie par l'équation

$$m = \frac{t}{r}\left(\frac{m_0 r_0}{t_0} - \int_{t_0}^{t} \frac{C\,dt}{t}\right),$$

qui a été donnée plus haut (34), où $t$ et $r$ sont connues, quand $p$ est donné, au moyen des formules empiriques de M. Regnault.

Le volume spécifique du mélange d'eau et de vapeur, au moment où il traverse le plan de l'orifice d'écoulement, est donné par l'équation

$$v = \sigma + \frac{mr}{A\,t\,\frac{dp}{dt}}.$$

Le poids spécifique du fluide est $\frac{1}{v}$. Si l'on désigne par $\Omega$ l'aire de la section de la veine fluide au point où la pression est devenue égale à $p$, le volume du fluide, mélange d'eau liquide

et de vapeur, sorti dans l'unité de temps, sera exprimé par $\Omega u$ et son poids par

$$\frac{\Omega\, u}{v}\,.$$

Les équations précédentes sont applicables à l'écoulement de la vapeur sortant d'une chaudière remplie seulement en partie d'eau et dont le reste est occupé par la vapeur maintenue à une pression constante par l'action du foyer. Elles s'appliquent aussi à l'écoulement du liquide par un orifice pratiqué en un point de la paroi de la chaudière situé au-dessous du niveau de l'eau.

Dans ce dernier cas on aura

$$m_0 = 0:$$

de sorte que la force vive du mélange d'eau et de vapeur à l'orifice sera

$$\frac{u^2}{2g} = J \int_t^{t_0} C\, dt - J t \int_t^{t_0} \frac{C\, dt}{t} + p_0\, \sigma_0 - p\, \sigma$$
$$- \int_t^{t_0} p\, \frac{d\sigma}{dt}\, dt,$$

et la proportion pondérale $m$ de vapeur contenue dans un kilogramme du mélange d'eau et de vapeur, sera

$$m = \frac{t}{r} \int_t^{t_0} \frac{C\, dt}{t}\,.$$

Le volume spécifique $\sigma$ de l'eau liquide, ainsi que la quantité $C$, nommée ordinairement chaleur spécifique de l'eau liquide, varient assez peu pour les températures qui ont lieu dans les chaudières : on pourra donc les considérer comme des quantités constantes, en leur attribuant des valeurs moyennes entre celles qui conviennent aux températures extrêmes $t_0$ et $t$. En opérant de la sorte, on obtiendra

$$p_0 \sigma_0 - p \sigma = \frac{\sigma_0 + \sigma}{2}(p_0 - p),$$

$$\int_t^{t_0} p \frac{d\sigma}{dt} dt = 0,$$

$$\int_t^{t_0} C \, dt = C(t_0 - t),$$

$$\int_t^{t_0} \frac{C \, dt}{t} = C \log \frac{t_0}{t}.$$

On peut observer que le binôme

$$J C (t_0 - t) - J C t \log \frac{t_0}{t}$$

qui entre dans l'expression de la force vive du fluide à l'orifice d'écoulement est très approximativement égal à zéro: en effet, on a, en développant le logarithme,

$$\log \frac{t_0}{t} = \log\left(1 + \frac{t_0 - t}{t}\right) = \frac{t_0 - t}{t} + \text{etc.}$$

On aura donc la formule approximative

$$\frac{u^2}{2g} = \frac{J m_0 r_0}{t_0} (t_0 - t) + \frac{\sigma_0 + \sigma}{2} (p_0 - p)$$

pour le cas où les deux températures diffèrent peu l'une de l'autre.

41. Pour donner une application numérique des formules précédentes, supposons qu'une chaudière remplie en partie d'eau, et dont le reste est occupé par de la vapeur maintenue, par l'action du foyer, à la température constante de 150° au-dessus de la glace fondante (correspondante à la pression de 48690$^k$, 2 par mètre carré), soit mise, au moyen d'un orifice ouvert dans sa paroi, en communication avec l'atmosphère dont la pression reste invariablement égale à 10332$^k$, 9 par mètre carré. On demande quelle sera la vitesse d'écoulement et la composition, en vapeur et en eau liquide, du jet sortant de la chaudière, au moment où il arrive à la pression extérieure,

1° Dans le cas où l'orifice est situé au-dessous du niveau de l'eau;

2° Dans le cas où l'orifice est situé au-dessus du même niveau.

Les données numériques sont ici

$$t_0 = 150 + 274 = 424°,$$
$$t = 100 + 274 = 374°,$$
$$p_0 = 48690^k,2,$$
$$p = 10332^k,9.$$

De plus on doit faire

$$m_0 = 0 ,$$

dans le cas où l'écoulement a lieu par l'orifice inférieur, et

$$m_0 = 1 ,$$

dans le cas où l'écoulement se fait par l'orifice supérieur.

Les volumes $\sigma_0$, $\sigma$ du kilogramme d'eau liquide à 150° et à 100°, sous les pressions correspondantes, diffèrent assez peu pour qu'on puisse prendre

$$\sigma_0 = \sigma = 0^{mc},00104.$$

Suivant les expériences de M. Regnault, on a

$$C = 1 + 0,000.04\ T + 0,000.000.9\ T^2 ,$$
$$r = 606,5 - 0,695\ T - 0,000.02\ T^2 - 0,000.000.3\ T^3 ,$$

où l'on a

$$T = t - 274.$$

Nous prendrons

$$J = 425^{km}.$$

Avec ces valeurs on trouve

$$\int_t^{t_0} C\,dt = 50,9625 ,$$

$$\int_t^{t_0} \frac{C\,dt}{t} = 0,127886 ,$$

$$p_0\,\sigma_0 - p\,\sigma = 39,8916 ,$$

$$r_0 = 500^{cal},7875 ,$$

$$\frac{J\,r_0}{t_0}(t_0 - t) = 25098,4 .$$

Par conséquent la force vive avec laquelle l'eau s'écoulera par l'orifice au-dessous du niveau de l'eau sera

1371,47 kilogrammètres ;

et la force vive avec laquelle la vapeur s'écoulera par l'orifice au-dessus du niveau de l'eau sera

26469,9 kilogrammètres.

De sorte que la vitesse d'écoulement par un orifice au-dessous du niveau de l'eau sera de

164$^m$,00,

et par un orifice au-dessus du niveau de l'eau, de

720$^m$,51 ,

en supposant $g = 9^m,80604$ (selon Bessel, à 45° de lat.).

On voit que la vitesse d'écoulement du jet sortant de la partie de la chaudière occupée par l'eau est plus de quatre fois moindre que la vitesse du jet sortant de la partie occupée par la vapeur.

Il nous faut maintenant trouver la composition du jet sortant de la chaudière.

Pour le cas de l'orifice au-dessous du niveau de l'eau, on a

$$m = \frac{t}{r} \int_t^{t_0} \frac{C\,dt}{t}.$$

On trouve

$$r = 536^{cal}, 5,$$

donc on a

$$m = 0^k,0892,$$

c'est-à-dire que le jet sortant de la chaudière, au moment où il arrive à la pression extérieure, est un mélange composé de $0^k,0892$ de vapeur et de $0^k,9108$ d'eau liquide.

Dans le cas de l'orifice au-dessus du niveau de l'eau, on a

$$m = \frac{t}{r}\left(\frac{r_0}{t_0} + \int_t^{t_0} \frac{C\,dt}{t}\right).$$

En substituant les valeurs numériques précédemment déterminées, il vient

$$m = 0^k,9125 .$$

Le jet sortant de la chaudière est donc composé de $0^k,9125$ de vapeur et de $0^k,0875$ d'eau liquide.

45. Si le volume du fluide dont on veut déterminer l'écoulement, est considéré comme étant invariable, ainsi qu'on l'admet ordinairement dans le cas des liquides qui sont fort peu compressibles et dont la dilatation est très petite, on aura

$$v_0 = v \text{ et } dv = 0 .$$

Dans ce cas la formule générale qui donne

la force vive de $1^k$ de fluide sortant du réservoir, se réduit à

$$\frac{u^2}{2g} = v_0 (p_0 - p) + J(Q + U_0 - U),$$

lorsque $h=0$.

Il nous faut maintenant déterminer les valeurs de $Q$ et de $U_0 - U$ relatives au cas où le volume reste constant.

En continuant à désigner par $Ndt$ la chaleur à transmettre du dehors à un corps pour en augmenter la température de $dt$, pendant que son volume reste constant, on aura

$$Q = \int_{t_0}^{t} N dt .$$

En introduisant dans l'expression de $N$ (19) la condition

$$dv = 0,$$

il vient

$$N = t F'(t) = c;$$

de sorte qu'on aura

$$Q = c\,(t - t_0).$$

La variation de la chaleur interne (22) se réduit, dans le même cas, à

$$U - U_0 = c\,(t - t_0).$$

On obtiendra donc, pour la force vive du fluide sortant du réservoir,

$$\frac{u^2}{2g} = v_0 (p_0 - p).$$

C'est la formule connue et généralement usitée de l'écoulement des fluides incompressibles. Elle implique nécessairement une soustraction de chaleur égale à

$$c(t_0 - t).$$

Dans les gaz, à cause de

$$p_0 v_0 = R t_0$$
$$pv = R t,$$

la chaleur qui doit être versée au dehors pour maintenir le volume constant, peut s'écrire sous la forme

$$\frac{cv_0}{R} (p_0 - p).$$

## CHAPITRE VII.

### MOUVEMENT DES PROJECTILES DANS LES ARMES A FEU.

—

46. La détermination du mouvement des projectiles dans les armes à feu est un problème analogue à celui de l'écoulement des fluides, dont la solution dépend de la Thermodynamique. Nous allons essayer de le résoudre à l'aide des principes établis dans les chapitres précédents.

Nous avons vu (15) que l'équation générale de la Thermodynamique est la suivante:

$$Q = H - H_0 + A(I - I_0) + AT + \frac{1}{2} A(F - F_0),$$

où $Q$ désigne la chaleur reçue du dehors, pendant que le corps passe d'un état initial à un état final; $H - H_0$, l'accroissement de la chaleur interne pendant le passage d'un état à l'autre; $I - I_0$, l'accroissement du travail interne pendant

ce passage; $T$, le travail externe développé pendant le passage d'un état à l'autre; $F - F_0$, la force vive acquise pendant ce passage; $A$, l'équivalent calorifique du travail mécanique.

Cette équation est applicable au phénomène qui se passe dans le tir d'une arme à feu. Si nous prenons pour l'état initial celui où les gaz de la poudre prennent naissance et pour l'état final celui où le projectile arrive à la bouche de l'arme, la quantité $Q$ sera égale à la quantité de chaleur absorbée par les parois de l'arme, prise avec le signe négatif. Le terme $H - H_0$ sera égal à

$$\varpi c (t - t_0),$$

en désignant par $\varpi$ le poids de la charge brûlée depuis le commencement jusqu'à l'instant où le projectile atteint la tranche de la bouche; par $c$ la capacité calorifique absolue des gaz de la poudre; par $t_0$ la température des gaz de la poudre à leur naissance; par $t$ la température des mêmes gaz lorsque le projectile arrive à la bouche.

Quel que soit le mode de combustion de la charge de poudre dans l'arme à feu, qu'elle se consume instantanément ou successivement, les deux températures $t_0$, $t$ seront toujours les mêmes. La première dépend de la composition de la poudre; elle est déterminée par la réaction chimique qui s'opère pendant que la poudre passe à l'état gazeux. La seconde ne dépend que du

rapport entre l'espace occupé par les gaz lorsqu'ils ont la température $t_0$ et l'espace qu'ils occupent après la détente dans l'âme derrière le projectile.

Le terme $I - I_0$ sera égal à zéro parce que le travail interne des gaz est nul ou du moins peut être considéré comme tel.

Le terme $T$ sera égal au travail développé pour surmonter la pression de l'atmosphère; de sorte qu'en désignant celle-ci par $P$; par $v_1$ le volume de l'âme derrière le projectile à l'origine; par $v$ le volume de l'âme entière, nous aurons

$$T = P(v - v_1).$$

Le terme $F - F_0$ sera égal à la somme des forces vives du projectile, de l'arme, de la masse des gaz de la poudre et de la masse de l'air atmosphérique que le projectile met en mouvement pendant qu'il parcourt l'âme du canon. Soient $M$ la masse du projectile, $M'$ celle de l'arme y compris son affût, etc.; $V$, $V'$ leurs vitesses respectives lorsque le projectile sort de l'arme; soient $\mu$ la masse de la charge, $u$ la vitesse variable de ses différentes parties réduites en gaz, lorsque le projectile est parvenu à la bouche de l'arme; soit $R$ la résistance de l'air sur le projectile parvenu à la distance $s$ de sa position initiale, on aura

$$F - F_0 = MV^2 + M' V'^2 + \int u^2 d\mu + 2 \int R\, ds;$$

l'intégrale $\int u^2\, d\mu$ devra s'étendre à toute la masse gazeuse depuis le fond de l'âme, jusqu'à la tranche de la bouche ; l'integrale $\int R\, ds$ devra s'étendre depuis la position initiale du projectile contre la charge, jusqu'à son arrivée à la bouche.

On aura donc, quel que soit le mode de combustion de la poudre, l'équation

$$M V^2 + M' V'^2 + \int u^2 d\mu + 2 \int R\, ds = 2\, J\, \varpi\, c\, (t_0 - t)$$
$$+ 2JQ - 2JP\, (v - v_1),$$

$J = \frac{1}{A}$ étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

Les vitesses $V$, $V'$, $u$ sont liées ensemble par la relation résultant de ce que la quantité de mouvement du projectile, plus celle de la masse gazeuse, doit être égale à la quantité de mouvement de l'arme y compris son affût, etc. En vertu de ce principe, on a

$$M\, V + \int u\, d\mu = M' V'.$$

Cette équation, jointe à la précédente, donne la solution complète du problème de la détermination des vitesses imprimées simultanément par la combustion de la charge de poudre au projectile, à l'arme et aux gaz de la charge.

Les deux intégrales

$$\int u\, d\mu, \qquad \int u^2\, d\mu$$

exprimant la quantité de mouvement et la force

vive de la masse gazeuse, dépendent de la manière dont les gaz sont disposés dans l'intérieur de l'âme, ainsi que des vitesses de leur particules, au moment où le projectile quitte l'arme.

47. C'est un problème assez difficile que celui de déterminer la loi suivant laquelle les gaz de la poudre sont répartis dans l'âme, et les vitesses dont leurs particules sont animées. Pour le moment nous supposerons que la densité des gaz est constante dans tout l'espace qu'ils occupent au moment où le projectile quitte l'arme; que les tranches extrêmes qui pressent le projectile et la culasse sont animées respectivement de la même vitesse que ces mobiles; et que les vitesses des tranches intermédiaires vont en croissant uniformément à partir du fond de l'âme jusqu'à la bouche.

Cela posé, il est clair que la tranche située entre les deux tranches extrêmes, qui divise la distance entre celles-ci en parties proportionelles aux vitesses $V$ et $V'$, est en repos; et que les vitesses des différentes tranches sont en raison des distances de ces tranches à la tranche qui reste immobile.

Si nous nommons $L$ la longueur de l'âme, la tranche immobile sera située à la distance

$$\frac{V' L}{V + V'}$$

du fond de l'âme, et à la distance

$$\frac{V L}{V + V'}$$

de la bouche.

Si nous considérons deux tranches correspondantes, des deux côtés de la tranche immobile, aux distances $x$, $y$ de celle-ci, la vitesse de la tranche du côté de la bouche sera

$$\frac{\frac{x}{\frac{VL}{V+V'}}}{} V\ ,$$

ou bien

$$\left(\frac{V+V'}{L}\right)x\ ;$$

et la vitesse de celle du côté de la culasse

$$\frac{\frac{y}{\frac{V'L}{V+V'}}}{} V'\ ,$$

ou bien

$$\left(\frac{V+V'}{L}\right)y.$$

On aura donc

$$u = \left(\frac{V+V'}{L}\right)x,$$

$$u' = \left(\frac{V+V'}{L}\right)y.$$

La quantité de mouvement des tranches de gaz qui se meuvent dans le sens du projectile sera

$$\delta\,\Omega\left(\frac{V+V'}{L}\right)\int x\,dx,$$

en désignant par $\delta$ la densité uniforme du gaz, et par $\Omega$ la section de l'âme, l'intégrale étant prise entre $x = 0$ et

$$x = \frac{VL}{V + V'}.$$

La quantité de mouvement des gaz qui se meuvent dans le sens de l'arme, sera

$$\delta\,\Omega\left(\frac{V + V'}{L}\right)\int y\,dy,$$

l'intégrale devant être prise depuis $y = 0$, jusqu'à

$$y = \frac{V'L}{V + V'}.$$

En effectuant les intégrations entre ces limites, il vient, pour les deux quantités de mouvement,

$$\frac{\delta\,\Omega\,L}{2}\left(\frac{V^2}{V + V'}\right),$$

$$\frac{\delta\,\Omega\,L}{2}\left(\frac{V'^2}{V + V'}\right),$$

et pour leur différence

$$\frac{\delta\,\Omega\,L}{2}\left(V - V'\right).$$

Or le produit $\delta\,\Omega\,L$ représente la masse totale des gaz qu'on a désignée par $\mu$; on aura donc

$$\int u\,d\mu = \frac{\mu}{2}\left(V - V'\right).$$

D'une manière semblable, on trouvera pour la somme des forces vives des tranches qui se meuvent dans le sens du projectile

$$\delta\Omega\left(\frac{V+V'}{L}\right)^2\int x^2dx$$

entre $x = 0$ et

$$x = \frac{VL}{V+V'};$$

et, pour la somme des forces vives des tranches qui se meuvent dans le même sens que l'arme,

$$\delta\Omega\left(\frac{V+V'}{L}\right)^2\int y^2dy$$

entre $x = 0$ et

$$y = \frac{V'L}{V+V'}.$$

En effectuant les intégrations, on obtient

$$\frac{\delta\Omega L}{3}\left(\frac{V^3}{V+V'}\right),$$

$$\frac{\delta\Omega L}{3}\left(\frac{V'^3}{V+V'}\right):$$

de sorte que la somme totale des forces vives des molécules gazeuses sera

$$\frac{\delta\Omega L}{3}\left(\frac{V^3+V'^3}{V+V'}\right);$$

et puisque

$$\mu = \delta\Omega L,$$

on aura enfin

$$\int u^2 \, d\mu = \frac{\mu}{3}\left(\frac{V^3 + V'^3}{V + V'}\right),$$

ou bien

$$\int u^2 \, d\mu = \frac{\mu}{3}\left(V^2 + V'^2 - VV'\right).$$

Venons à l'intégrale

$$\int R \, ds$$

qui représente la moitié de la force vive que le projectile, dans son mouvement le long de l'âme, imprime aux molécules gazeuses de l'atmosphère. La résistance $R$ varie suivant la vitesse du projectile: ordinairement on la prend proportionnelle au carré de cette vitesse. Nous poserons $R$ égale à la masse $M$ du projectile, multipliée par le carré de la vitesse et divisée par $2k$, $k$ étant un coefficient constant dépendant de la figure du projectile et de sa densité comparée à celle de l'air.

Pour effectuer l'intégration il faudrait connaître la valeur de la vitesse en fonction de $s$. Afin de simplifier la question, nous supposerons que la vitesse du projectile croît uniformément depuis zéro jusqu'à la valeur $V$ qu'il a à la bouche. On aura ainsi

$$R = \frac{M V^2}{2 k l^2} s^2,$$

et, par suite,

$$\int_0^l R\,ds = \frac{M V^2 l}{6 k},$$

$l$ désignant la distance de la position initiale à la position finale du projectile.

Par conséquent on aura pour déterminer les vitesses du projectile et de l'arme, produites par la combustion de la charge de poudre, les deux équations

$$\left(M + \frac{\mu}{3} + M\frac{l}{3k}\right) V^2 + \left(M' + \frac{\mu}{3}\right) V'^2 - \frac{\mu}{3} VV'$$
$$= 2 J \varpi C (t_0 - t) + 2 J Q - 2 J P (v - v_1),$$

$$\left(M + \frac{\mu}{2}\right) V = \left(M' + \frac{\mu}{2}\right) V'.$$

Ces équations sont générales et ne reposent que sur deux hypothèses: 1° que les gaz aient une densité constante dans tout l'espace qu'ils occupent dans l'âme quand le projectile est à la bouche; 2° qu'au même instant les tranches de la masse gazeuse aient des vitesses croissant uniformément à partir du fond de l'âme, depuis la vitesse négative du recul, jusqu'à la vitesse positive du projectile.

Nous mentionnons à peine l'autre supposition faite pour calculer l'intégrale

$$\int R\,ds$$

représentant la demi-force vive imprimée aux particules de l'atmosphère, parce que sa valeur est toujours extrêmement petite comparativement aux autres termes qui figurent dans le premier membre de l'équation.

48. Lorsque les deux conditions ci-dessus ne sont point remplies, les valeurs des quantités

$$\int u\, d\mu \quad , \quad \int u^2\, d\mu$$

différeront de celles que nous avons trouvées. On conçoit que ce cas puisse arriver, par exemple, lorsque, dans l'état initial, il existe un espace vide entre la charge et le projectile. Alors, les premiers gaz qui se développent se précipitent avec une très-grande vitesse dans l'espace vide, rencontrent le projectile immobile et sont refoulés contre lui. Il doit se produire, dans ce cas, des ondes entre le projectile et le fond de l'âme où les gaz seront tour à tour condensés et raréfiés; de sorte que la disposition des gaz, à l'instant où le projectile arrive à la bouche, peut être différente de celle que nous avons supposée.

Si le projectile en arrivant à la bouche a une vitesse moindre que celle des gaz par lesquels il est chassé en avant, la valeur de la force vive de ceux-ci sera plus grande que celle que nous avons assignée à cette force, et par suite la force vive du projectile et de l'arme en sera d'autant amoindrie. Mais, dans ce cas, ce qui est gagné par les

gaz en force vive, est perdu par le projectile et par l'arme.

En tout cas les deux équations

$$M V^2 + M' V'^2 + \int u^2 d\mu + 2 \int R \, ds$$
$$= 2 J \varpi C (t_0 - t) + 2 J Q - 2 J P (v - v_1),$$
$$M V + \int u d\mu = M' V',$$

subsistent toujours, seulement nous ne pouvons déterminer les intégrales

$$\int u d\mu, \int u^2 d\mu$$

sans connaître la manière dont les molécules gazeuses sont réparties dans l'espace qu'elles occupent, et les vitesses dont elles sont animées.

49. La température initiale $t_0$, égale à celle qui est développée dans la combustion de la poudre, peut être connue par l'expérience ou directement ou au moyen de la pression $p_0$ exercée par les gaz à l'origine dans un volume $v_0$; car on a entre $t_0$, $p_0$, $v_0$ la relation

$$p_0 v_0 = R t_0 .$$

La température des gaz à la bouche dépend de l'accroissement de leur volume en passant du volume initial $v_0$ au volume final $v$. Si l'on admet que les gaz, pendant la durée du phénomène, ne reçoivent ni n'émettent aucune chaleur, la tem-

pérature et le volume varieront ensemble de telle sorte qu'on ait la relation (32)

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1},$$

$\gamma$ désignant le rapport des deux chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant.

Il en résulte que

$$t_0 - t = t_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1}\right].$$

Si au lieu de la température de la combustion, on connaissait la pression des gaz de la poudre dans l'espace occupé par la poudre, on aurait

$$t_0 = \frac{p_0 v_0}{R},$$

et comme (18)

$$R = Jc(\gamma - 1),$$

il vient

$$t_0 = \frac{p_0 v_0}{Jc(\gamma - 1)};$$

de sorte qu'on aura

$$t_0 - t = \frac{p_0 v_0}{Jc(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1}\right].$$

50. Il importe de remarquer que la relation

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1}$$

qui détermine la température finale en fonction des volumes occupés par les gaz à l'origine et à la fin du phénomène, suppose que la détente se fasse avec production de travail. Elle ne serait plus exacte si une partie de la force vive produite par l'expansion était transformée de nouveau en chaleur, au moyen du frottement réciproque des particules gazeuses.

Pour éclaircir ceci, supposons pour un instant que le projectile soit arrêté à une certaine distance du fond de l'âme, de manière à laisser derrière lui un espace libre où les gaz de la poudre puissent se répandre. Dans ce cas les gaz qui se dégagent de la poudre en se précipitant dans cet espace libre, acquerront une certaine force vive et se refroidiront d'une quantité équivalente; mais ensuite, après avoir choqué contre le projectile et les parois de l'âme, ils reviendront en arrière, et après un va-et-vient plus ou moins long, ils seront réduits au repos par le frottement mutuel de leurs particules. Lorsque tout sera réduit au repos, la température de la masse gazeuse reviendra à son état initial. Il arrivera ici comme dans la célèbre expérience de M. Joule que nous avons décrite ailleurs (37).

Dans le cas réel, le projectile n'est pas arrêté d'une manière complète, il peut avancer; mais l'on conçoit qu'une partie de la force vive acquise par les gaz puisse être convertie de nouveau en chaleur par le frottement réciproque des par-

ticules qui rencontrent les parois de l'âme, et le projectile qui a une vitesse moindre que ces particules.

Ces considérations nous expliquent pourquoi, lorsqu'on laisse un espace entre le projectile et la poudre, la vitesse finale du projectile est moindre que lorqu'il touche la poudre dans sa position initiale, bien que la détente des gaz dégagés de la poudre soit la même. Dans ce cas une partie de la force vive acquise par les particules gazeuses au commencement est reconvertie en chaleur, de sorte que la température finale des gaz, quand le projectile sort de l'arme, est plus élevée que dans le cas où le projectile à l'origine touchait la poudre.

On conçoit par là qu'une arme dont le projectile ne touche point la poudre doit s'échauffer davantage que celle où le projectile toucherait la poudre.

Nous ne croyons pas que cet effet ait été jamais signalé. Ce qui avait été observé jadis par Rumford, c'est qu'une arme s'échauffe davantage par le tir à poudre que par le tir à balle. Il expérimentait un canon de fusil dans lequel il introduisait toujours la même charge de poudre, et tantôt il n'y mettait pas de balle, tantôt il y plaçait une, deux, trois et même quatre balles les unes sur les autres. » J'étais dans l'habitude, dit-il, de saisir » avec la main gauche le canon aussitôt après » chaque décharge pour le tenir pendant que je » l'essuyais en dedans avec une baguette garnie » d'étoupes, et j'étais fort surpris de trouver que

» le canon était beaucoup plus échauffé par l'explo-
» sion d'une charge de poudre donnée quand il
» n'y avait point de balle devant la poudre que
» quand une ou plusieurs balles étaient chassées
» par la charge. »

L'explication de ce fait ressort des mêmes considérations que nous avons exposées ci-dessus. En effet lorsqu'on tire à poudre les particules gazeuses qui se dégagent de la poudre ne rencontrant point d'obstacle, vont choquer les parois avec de très-grandes vitesses, rebondissent, s'entrechoquent et finissent, par leur frottement mutuel, à reconvertir une partie de la force vive en chaleur.

Suivant nous, la raison qu'on donne ordinairement du plus grand échauffement produit par le tir à poudre que par le tir à balle n'est pas exacte. On dit que dans le tir à balle la force vive acquise par la balle représente une quantité équivalente de chaleur qui a dû disparaître pendant le phénomène, quantité qui reste à l'état de chaleur dans le tir à poudre; mais on ne réfléchit pas que dans celui-ci les gaz de la poudre acquièrent une force vive bien plus grande que dans le tir à balle. A moins que dans le tir à poudre une partie de la force vive des gaz ne soit transformée par leur frottement réciproque en chaleur, il doit arriver que l'excès de la force vive des gaz dans le tir à poudre sur celle des gaz dans le tir à balle, sera précisément égal à la force vive de la balle; car le travail développé par la détente de la masse gazeuse,

qui est égal à la demi-somme des forces vives acquises, ne dépend que du rapport du volume initial au volume final, lorsqu'aucune partie de ce travail n'est reconvertie en chaleur par le frottement.

Si l'explication que nous combattons était la véritable, il s'ensuivrait que le tir avec une balle éloignée de la charge devrait échauffer moins le canon que le tir sans balle; car la force vive qu'aurait cette balle, bien qu'inférieure à celle d'une balle mise d'abord en contact avec la poudre, serait cependant acquise aux dépens de la chaleur des gaz.

Eh bien, l'expérience s'est prononcée de la manière la plus décisive à cet égard. Le tir à poudre a échauffé le canon plus que le tir avec une balle placée en contact de la poudre, mais moins que le tir avec une balle située près de la bouche.

51. M. le général Ricotti, Directeur général des armes spéciales au Ministère de la guerre, à qui nous nous sommes adressés, a bien voulu donner l'ordre à M. le lieutenant-colonel chevalier Balegno, directeur du Laboratoire Pyrotechnique, de faire executer les expériences suivantes.

Trois fusils rayés, en acier, autant que possible égaux, ont été tirés à la charge réglementaire de $4^{gr},5$. Le n° 1 avec la balle ogivale, pesant $33^{gr}$, située, comme à l'ordinaire, contre la poudre; le n° 2 avec la balle située à $0^{m},02$ de la tranche

de la bouche; le n° 3 sans balle. Chaque fusil était enveloppé dans une couverture blanche en laine à plusieurs doubles, serrée autour du canon avec une bande de la même laine.

Après avoir marqué la température des canons, on faisait un certain nombre de coups avec chacun d'eux, dans des circonstances autant que possible pareilles.

Ensuite on remplissait chaque canon de mercure dont on connaissait la température; on en fermait la bouche avec un tampon en gutta-percha, traversé par un thermomètre. On marquait la température au moment où la hauteur du thermomètre atteignait son *maximum*.

On a obtenu ainsi les résultats suivants:

| | N. 1 | N. 2 | N. 3 |
|---|---|---|---|
| Température du canon avant le tir . . . . . . . | 14°,2 | 14°,2 | 14°,2 |
| Température du canon rempli de mercure après 1 coup . . . . . . . . | 16,7 | 17,1 | 16,8 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Température du canon avant le tir . . . . . . . | 14,2 | 14,2 | 14,2 |
| Température du canon rempli de mercure après 3 coups . . . . . . | 23,1 | 31,8 | 26,9 |

| | N. 1 | N. 2 | N. 3 |
|---|---|---|---|
| Température du canon avant le tir . . . . . . . . | 18°,1 | 18°,2 | 18°,4 |
| Température du canon rempli de mercure après 10 coups . . . . . . . | 33,4 | 43,2 | 38,4 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Température du canon avant le tir . . . . . . . . | 13,3 | 14,1 | 13,0 |
| Température du canon rempli de mercure après 30 coups . . . . . . . | 34,0 | 89,0 | 79,3 |

La température du mercure versé dans les canons a toujours été trouvée égale à la température de ceux-ci avant le tir.

Le poids du canon en acier était . . . { pour le N° 1 — $2^k$,030 ; pour le N° 2 — 2,064 ; pour le N° 3 — 2,042 }

Le poids du mercure nécessaire pour remplir le canon était égal à $3^k$,330.

La chaleur spécifique de l'acier est 0,118.
La chaleur spécifique du mercure 0,033.

De ces données on déduit :

| | N. 1 | N. 2 | N. 3 |
|---|---|---|---|
| | calories | calories | calories |
| Quantité de chaleur transmise au canon | | | |
| par 1 coup . . | 0,881 | 1,027 | 0,914 |
| » 5 coups . . | 3,137 | 6,232 | 4,464 |
| » 10 » . . . | 5,392 | 8,853 | 7,030 |
| » 50 » . . . | 14,274 | 26,522 | 22,672 |
| Il en résulte que la quantité moyenne de chaleur transmise au canon par chaque coup est dans le | | | |
| tir à 1 coup . . | 0,881 | 1,027 | 0,914 |
| » 5 coups . . | 0,627 | 1,246 | 0,893 |
| » 10 » . . | 0,539 | 0,885 | 0,703 |
| » 50 » . . | 0,285 | 0,530 | 0,453 |
| L'expérience du tir à 1 coup ayant été répétée donna . . | 1,093 | 1,169 | 1,090 |

Ce résultat sensiblement plus grand que l'autre peut être attribué à ce que, pendant cette expérience, la température extérieure ayant été plus élevée, il a dû se perdre moins de chaleur, par le contact de l'air et par rayonnement.

On voit, d'après cela, que, comme nous l'avions annoncé, le tir avec la balle placée à la

bouche du canon échauffe davantage l'arme que le tir sans balle; et que celui-ci l'échauffe plus que le tir avec la balle placée contre la poudre.

Nous ajouterons que la force vive de la balle, en sortant du canon, était égale à 515 kilogrammètres pour la balle placée contre la poudre; et à 402 kilogrammètres pour la balle placée à $0^m,02$ de la tranche de la bouche.

52. On voit, en outre, que la chaleur communiquée à l'arme après chaque coup n'est point, comme on le croit ordinairement, une très-petite partie de la chaleur totale dégagée par la combustion de la poudre. En effet les échauffements mesurés répondant à une charge de poudre de $0^k,0045$, il en résulte que, toutes choses égales d'ailleurs, $1^k$ de poudre donnerait, d'après la

| | N. 1 | N. 2 | N. 3 |
|---|---|---|---|
| | calories | calories | calories |
| 1e expérience . . . | 195,8 | 228,2 | 205,1 |
| 2e » . . . | 242,9 | 259,8 | 242,2 |

résultat égal environ au tiers de la chaleur totale développée par la combustion de $1^k$ de poudre, chaleur qui est de $619^{cal},5$, suivant les expériences de MM. Bunsen et Schischkoff (1).

On remarquera que les résultats que nous avons obtenus sont certainement au-dessous de la réalité, puisqu'une partie de la chaleur a dû

(1) Annales de Poggendorff, vol. cii.

s'échapper par rayonnement et par le contact de l'air atmosphérique.

Nous pouvons en conclure que la chaleur absorbée par les parois de l'arme, surpasse, dans le fusil, le tiers de la chaleur totale dégagée par la combustion de la charge de poudre. Dans le canon, cette quantité doit être moindre, à cause que les surfaces des enveloppes croissent moins rapidement que les volumes; mais c'est encore une quantité qu'il n'est point permis de négliger.

53. Pour donner une idée des erreurs auxquelles on s'exposerait en ne tenant point compte de cette perte de chaleur, nous allons calculer un exemple numérique. Mais auparavant nous simplifierons les formules trouvées ci-dessus.

La vitesse $V'$ du recul de l'arme est généralement assez petite par rapport à la vitesse $V$ du projectile, pour qu'on puisse la négliger. Si l'on néglige, en outre, la force vive imprimée aux particules de l'air atmosphérique, ainsi que le travail produit par la pression de l'air sur le projectile, quantités qui sont toujours très-faibles par rapport au travail total de la poudre, on aura simplement

$$\left(M + \frac{\mu}{3}\right) V^2 = 2 J \varpi c (t_0 - t) + 2 J Q .$$

Quand on suppose le canon imperméable à la chaleur, on a

$$\left(M + \frac{\mu}{3}\right) V^2 = 2 J \varpi c t_0 \left(1 - \frac{t}{t_0}\right),$$

ou bien

$$\left(M + \frac{\mu}{3}\right) V^2 = \frac{2 \varpi p_0 v_0}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1} \right].$$

Telle est la formule qu'on doit substituer à la formule ordinaire

$$\left(M + \frac{\mu}{3}\right) V^2 = 2 \varpi p_0 v_0 \log. \frac{v}{v_0}$$

qu'on obtient en supposant constante la température des gaz pendant l'expansion.

On remarquera que la seconde formule peut se déduire de la première en faisant dans celle-ci

$$\gamma = 1 .$$

La formule ordinaire présuppose qu'on fournisse du dehors aux gaz de la poudre une quantité de chaleur exprimée par

$$A \varpi p_0 v_0 \log. \frac{v}{v_0},$$

comme nous l'avons fait voir à l'art. 42; tout le contraire de ce qui arrive en réalité, puisqu'une portion notable de la chaleur dégagée par la combustion est soustraite par les enveloppes.

Pour en venir à l'exemple numérique, on peut admettre que dans les canons le travail développé par la poudre sur le boulet est en moyenne d'environ $40.000^{km}$ par kilogramme de poudre.

On a d'après cela

$$\frac{MV^2}{2 \varpi} = 40.000^{km} .$$

Notre formule devient dès lors

$$40.000\left(1+\frac{\mu}{3M}\right)=J\,ct_0\left[1-\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1}\right],$$

d'où l'on tire

$$ct_0=\frac{40.000\left(1+\frac{\mu}{3M}\right)}{J\left[1-\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1}\right]}.$$

Prenons, par exemple, le canon de 8 rayé, en bronze, de campagne, modèle 1863, de l'artillerie italienne, canon dont le boulet a une demi-force vive qui s'éloigne peu de 40.000$^{km}$ par kilogr. de poudre.

On a dans cette pièce

$$\frac{\mu}{M}=\frac{0,^k9}{4,^k5}=\frac{1}{5}.$$

Le volume de l'âme est

$$\pi\,(0^m,048)^2\,(1,438)=0^{mc},010.409.$$

En prenant pour la densité absolue de la poudre 1, 8, le volume de la poudre composant la charge sera égal à $0^{mc}$,000.5; de sorte qu'on aura

$$\frac{v_0}{v}=0,048.04\,,$$

et, en prenant $\gamma=1,41$,

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1}=0,288.03\,.$$

Ainsi on obtiendra, en prenant $J = 425^{km}$,

$$ct_0 = 141^{cal}, 0 .$$

C'est la quantité de chaleur contenue dans $1^k$ de poudre immédiatement après la combustion. Si l'on suppose que la poudre avant la combustion était à la température de la glace fondante, la quantité de chaleur que contenait $1^k$ de poudre était de

$$274 \, (0, 185.47) = 50^{cal}, 8,$$

en prenant, d'après M. Bunsen, 0,185.47 pour la chaleur spécifique des gaz de la poudre.

La combustion d'un kilogr. de poudre aura donc dégagé une quantité de chaleur égale à la différence de ces chiffres, ou à 90,2 calories.

Or, MM. Bunsen et Schischkoff ont trouvé par l'expérience que la chaleur dégagée par $1^k$ de poudre est égale à $619^{cal},5$ ; en sorte que $529^{cal},3$ auraient été perdues. Il s'ensuit que plus des $\frac{5}{6}$ de la chaleur dégagée par la combustion de la charge sont consommés à produire des effets autres que celui d'imprimer de la force vive au projectile.

54. En évaluant à 40.000 kilogrammètres le travail développé par chaque kilogramme de poudre, contre le projectile, dans les canons, nous avons supposé tacitement que toute la charge était

employée contre le projectile; mais dans la réalité une partie notable de la poudre de la charge n'a aucune action sur le projectile. En premier lieu une partie de la charge reste inactive, parce qu'elle n'est pas encore brûlée à l'instant où le projectile quitte la pièce; en second lieu une partie de la charge, déjà réduite en gaz, s'échappe par le vent du boulet et par la lumière.

Il s'ensuit que, en réduisant à l'unité le travail développé par la charge entière, nous avons divisé par un nombre trop grand et que par conséquent nous avons estimé trop bas le travail mécanique dont la poudre est capable.

Pour s'en convaincre mieux, il suffit d'examiner le travail développé par des charges de poudre successivement croissantes. Prenons, par exemple, le canon de 12, français, de place. On trouve à la pag. 922 de l'*Aide-mémoire à l'usage des officiers d'artillerie,* 1856, les résultats suivants:

| Charge | Vitesse initiale |
|---|---|
| — | — |
| kil. | |
| 0,5 | 295$^{m}$ |
| 0,875 | 400 |
| 1,0 | 423 |
| 2,0 | 526 |
| 3,0 | 566 |

Le poids du boulet étant égal à $6^{k}$, 07, on

trouve pour le travail développé par $1^k$ de poudre, en prenant $g = 9^m, 8088$,

| Charge | Travail par kilogr. de poudre |
|---|---|
| — | — |
| kil. | km. |
| 0,5 | 53.854 |
| 0,875 | 56.579 |
| 1,0 | 55.364 |
| 2,0 | 42.804 |
| 3,0 | 33.041 |

On voit par là qu'au-dessus de la charge de $0^k, 875 \left(\frac{1}{7}\right.$ à peu près$\left.\right)$, le travail développé par $1^k$ de la charge de poudre diminue à mesure que la charge augmente; ce qui prouve qu'une partie de la charge n'est pas brûlée lorsque le projectile sort de la pièce. A la vérité le rapport des espaces occupés par les gaz de la poudre à l'origine et à la fin du phénomène croît avec la charge; mais cette cause de diminution ne suffit pas à elle seule pour produire une diminution dans la force vive du projectile aussi forte que celle observée, comme l'on peut s'en assurer par le calcul.

On s'explique le fait contraire qu'au-dessous de la charge du *maximum*, égale à $0^k, 875$, le travail croisse avec la charge, en réfléchissant que le boulet reste d'autant plus longtemps dans la pièce que la charge est plus petite, et

que la déperdition de chaleur et les fuites par le vent et par la lumière doivent augmenter rapidement avec le temps.

Pour apprécier, dans le fusil, l'influence du poids du projectile sur le travail développé par l'unité de poids de la charge, l'expérience suivante fut exécutée au Laboratoire Pyrotechnique. Avec le canon de l'ancien fusil d'infanterie (calibre 0$^{m}$, 0175; longueur 60 calibres) et la charge de 0$^{k}$, 0045, on lança contre le pendule balistique des cylindres en plomb, de diamètre presqu'égal à celui de l'âme, et de longueur croissante. On obtint ainsi les résultats suivants :

| Poids des cylindres | Travail développé par 1 kilogr. de poudre |
|---|---|
| — | — |
| kil. | k$^{m}$. |
| 0,025 | 45.200 |
| 0,050 | 50.100 |
| 0,100 | 52.900 |
| 0,110 | 55.700 |
| 0,150 | 52.700 |
| 0,200 | 45.100 |

Ainsi, tandis qu'avec l'ancienne charge de 0$^{k}$,008 et la balle sphérique du poids de 0$^{k}$,0252, ayant un vent de 0$^{m}$,0012, le travail de 1$^{k}$ de poudre s'élevait à peine à 29.000$^{km}$, avec la charge de 0$^{k}$,0045 de poudre et un cylindre pesant 0$^{k}$,110, ayant un vent presque nul, le travail de 1$^{k}$ de poudre monte jusqu'à 55.700, presque le double.

55. Il est possible qu'une résistance plus grande à l'expansion des gaz de la poudre fasse non-seulement augmenter la quantité de poudre brûlée avant la sortie du boulet, mais qu'elle détermine encore une réaction chimique plus complète entre les composants de la poudre, de manière à développer une plus grande quantité de chaleur ; ou, en d'autres termes, il est possible que les produits de la décomposition de la poudre varient suivant la pression et la température. Nous voyons, par exemple, que la combustion de la charge de poudre est bien plus parfaite dans le tir à boulet que dans le tir à poudre. Tous les accidents malheureux occasionnés par le départ spontané de coups de canon, arrivent presque toujours dans le tir à poudre, parce que dans celui-ci la réaction chimique n'étant pas complète, il reste dans l'âme de la pièce des résidus allumés qui, au coup suivant, communiquent le feu à la charge pendant qu'on l'introduit dans la pièce.

56. Les gaz sont les seuls corps dont on fasse usage pour lancer les projectiles; mais on conçoit qu'on puisse employer à cet objet les vapeurs. Supposons qu'on ait enfermé au fond de l'âme d'un canon une certaine quantité d'un liquide à une température donnée, et qu'on ait placé un projectile contre le réservoir contenant le liquide. En lâchant la détente qui retient le liquide, une partie de celui-ci passera à l'état de vapeur, et

imprimera progressivement une certaine vitesse au projectile. Il s'agit de trouver la vitesse qu'aura le projectile à la bouche du canon. Les principes de la Thermodynamique nous fournissent le moyen de résoudre ce problème.

La même équation générale employée pour les gaz est encore applicable ici; mais il existe entre les gaz et les vapeurs une différence dont on doit tenir compte. Dans les gaz parfaits le travail intérieur est assez petit pour qu'on puisse en faire abstraction, tandis que dans les vapeurs ce travail a une valeur qui ne peut être négligée.

En continuant à désigner par $U$ la somme de la chaleur interne et du travail moléculaire réduit en chaleur, l'équation propre à une charge composée d'une masse $\mu$ de liquide sera

$$\left(M + \frac{\mu}{3}\right) V^2 = 2 J \varpi \, (U_0 - U),$$

en négligeant la vitesse du recul, la résistance de l'air atmosphérique, et la chaleur absorbée par les parois de l'arme.

Il faut maintenant exprimer $U_0$ et $U$ en fonction des volumes $v_0$ et $v$ de la charge liquide et de l'âme du canon.

Nous avons fait voir (38), en parlant des vapeurs, que la variation de la quantité $U$, dans le passage d'un état à un autre, est exprimée par

$$U_0 - U = m_0 r_0 - mr - A p_0 m_0 (s_0 - \sigma_0) + A pm (s - \sigma) + \int_t^{t_0} C \, dt .$$

A l'origine, tout étant à l'état liquide, la quantité de vapeur $m_0$ est égale à zéro, de sorte qu'on aura

$$U_0 - U = A\,p\,m\,(s - \sigma) - mr + \int_t^{t_0} C\,dt\,,$$

ou bien, puisque

$$v - \sigma = m\,(s - \sigma)\,,$$

$$U_0 - U = A\,p\,(v - \sigma) - mr + \int_t^{t_0} C\,dt\,.$$

Le passage d'un état à l'autre se faisant sans addition ni soustraction de chaleur, on a l'équation (34)

$$\frac{mr}{t} - \frac{m_0\,r_0}{t_0} - \int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} = 0\,,$$

qui devient, à cause que $m_0 = 0$,

$$\frac{mr}{t} - \int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} = 0\,.$$

Par conséquent on aura, en éliminant $mr$,

$$U_0 - U = A\,p\,(v - \sigma) - t\int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} + \int_t^{t_0} C\,dt\,.$$

Il nous reste à trouver la valeur de $t$ en fonction des données du problème.

Le second principe fondamental de la Thermodynamique appliqué aux vapeurs, fournit l'équation (26)

$$r = A\,t\,(s - \sigma)\left(\frac{dp}{dt}\right),$$

d'où l'on tire, en vertu de l'équation

$$v - \sigma = m\,(s - \sigma),$$

$$\frac{mr}{t} = A\,(v - \sigma)\left(\frac{dp}{dt}\right).$$

Donc

$$A(v - \sigma)\left(\frac{dp}{dt}\right) - \int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} = 0\,.$$

Dans cette équation $v$ est donné, et toute les autres quantités sont des fonctions de $t$, on pourra donc en déduire la valeur de $t$.

En résumé, les deux équations à employer pour déterminer la quantité $U_0 - U$ sont les suivantes:

$$A\,(v - \sigma)\,\frac{dp}{dt} - \int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} = 0\,,$$

$$U_0 - U = A\,p\,(v - \sigma) - t\int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} + \int_t^{t_0} C\,dt\,.$$

De la première on déduit la valeur de la température finale, laquelle étant substituée dans la

seconde fera connaître la différence des chaleurs disponibles à l'origine et à la fin du phénomène.

Les valeurs de $p$ et de $\frac{dp}{dt}$ en fonction de $t$ sont données par les tables qu'on possède sur la force élastique des vapeurs ou par les formules empiriques qui les représentent. La quantité $\sigma$ peut être prise constante, car elle varie fort peu entre les températures qu'on peut employer. On pourra prendre

$$\sigma = 0,00104 ,$$

valeur correspondante à environ

$$t = 274 + 100^{\circ} .$$

La valeur de $C$ est donnée par les expériences de M. Regnault. Pour l'eau on a

$$C = 1 + 0,000.04\ T + 0,000.000.9\ T^2$$

où

$$T = t - 274^{\circ} .$$

57. Supposons, pour offrir une application de ces formules, que la charge du canon de 8 de campagne soit remplacée par $1^k$ d'eau liquide, sans mélange de vapeur, à la température de 200° au-dessus de la glace fondante, renfermé dans un réservoir. On demande quelle sera la vitesse imprimée au boulet par la vapeur qui se formera en ouvrant la communication entre le réservoir et l'âme.

Le volume de l'âme du canon de 8 est, comme nous l'avons vu ci-dessus,

$$v = 0^{mc}, 010.409.$$

En prenant

$$\sigma = 0^{mc}, 001.04 ,$$

il vient

$$v - \sigma = 0^{mc}, 009.369 .$$

L'équation à résoudre sera

$$\frac{0,009.369}{425}\left(\frac{dp}{dt}\right) - \int_{t}^{474} C\,\frac{dt}{t} = 0 .$$

Après quelques tâtonnements, on trouve

$$t = 451, 8 .$$

Cette valeur, étant introduite dans la seconde équation, donne

$$U_0 - U = 2^{cal.}, 703 .$$

Conséquemment, on aura, pour déterminer la vitesse du boulet, l'équation

$$\left(M + \frac{\mu}{3}\right) V^2 = 2\,J \times 2, 703 ,$$

et comme

$$M = \frac{4, 5}{g}, \qquad \mu = \frac{1}{g},$$

on obtiendra

$$V = \sqrt{\frac{2\,g\,J \times 2.703}{4, 833}} = 68^{m}, 3 .$$

Cette vitesse est au-dessous du cinquième de la vitesse imprimée par la charge de $0^k,9$ de poudre, vitesse qui est égale à $395^m$.

Pour obtenir les vitesses données par la poudre, il faudrait ou employer des températures beaucoup plus élevées, ou des canons avec l'âme d'un plus grand volume, de manière à permettre une plus grande détente à la vapeur.

Dans le cas d'une pièce de 8, il faudrait employer l'eau à la température d'au moins 614°, au-dessus de la glace fondante, pour lancer le boulet avec la vitesse de $395^m$, la longueur d'âme étant de $1^m,438$. Mais dans ce cas le réservoir qui remplace la gargousse devrait résister à l'énorme pression de 1.172,5 atmosphères.

En donnant à l'âme 1000 fois sa longueur actuelle ou $1.438^m$, il suffirait d'employer l'eau à la température de 311° au-dessus de la glace fondante, c'est-à-dire à une tension de 95,8 atmosphères.

# CHAPITRE VIII.

## CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES MACHINES THERMIQUES.

58. Une machine thermique est un appareil qui sert à convertir de la chaleur en travail mécanique.

Dans toute machine thermique, quel qu'en soit le mode d'action, quel que soit le corps intermédiaire employé, air, vapeur d'eau, etc., le travail est toujours obtenu par l'expansion d'un corps qui emprunte une certaine quantité de chaleur à une source ou à des sources de chaleur, et en verse une autre quantité moindre dans une source ou des sources plus froides. L'excès de la chaleur empruntée sur la chaleur versée est convertie en travail que la machine recueille et transmet aux mécanismes destinés à effectuer le travail utile. La chaleur versée, bien qu'elle ne soit pas anéantie, est cependant à jamais perdue pour la machine.

Il existe une certaine analogie à cet égard entre un moteur thermique et un moteur hydraulique. La vitesse avec laquelle l'eau en sort correspond à une quantité de travail perdue pour le moteur hydraulique; de même que la chaleur versée dans le réfrigérant représente un travail perdu pour le moteur thermique. L'eau pour produire tout son effet devrait sortir de la machine avec une vitesse nulle. De même dans une machine thermique la chaleur versée devrait être nulle, afin que toute la chaleur fût transformée en travail mécanique. Il n'est pas plus possible de remplir une condition que l'autre; mais on doit chercher de s'en rapprocher autant que possible.

Si l'on désigne par $\Sigma Q$ la somme des quantités de chaleur empruntées, et par $\Sigma Q'$ la somme des quantités de chaleur versées, dans un cycle fermé, le travail recueilli sera exprimé par

$$J(\Sigma Q - \Sigma Q'),$$

et la chaleur perdue par

$$\Sigma Q'.$$

Le rapport de la dépense calorifique utile

$$\Sigma Q - \Sigma Q'$$

à la dépense totale

$$\Sigma Q$$

représentera le rendement de la machine; en le désignant par $E$, on aura

$$E = \frac{\Sigma Q - \Sigma Q'}{\Sigma Q} = 1 - \frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}.$$

En vertu du second théorème général de la Thermodynamique, les quantités de chaleur $Q$ et $Q'$ sont liées aux températures des sources où elles sont puisées et versées par la relation

$$\Sigma \frac{Q}{f(t)} = \Sigma \frac{Q'}{f(t')}.$$

Nous avons fait voir, à l'aide des propriétés connues des gaz parfaits, que la fonction dite de Carnot

$$C = \frac{f(t)}{f'(t)}$$

est égale à la température absolue $t$.

De l'équation

$$\frac{f(t)}{f'(t)} = t,$$

ou de l'équivalente

$$\frac{d.f(t)}{f(t)} = \frac{dt}{t},$$

on déduit, en intégrant,

$$f(t) = at,$$

$a$ étant une constante arbitraire.

D'après cela, le second théorème général de la Thermodynamique, devient

$$\Sigma \frac{Q}{t} = \Sigma \frac{Q'}{t'} .$$

59. Dans le cas où la source de chaleur supérieure est unique ainsi que l'inférieure, on a

$$\frac{Q}{t} = \frac{Q'}{t'} ,$$

ou bien

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{t'}{t} .$$

De sorte que le rendement de la machine devient dans ce cas

$$E = 1 - \frac{t'}{t} = \frac{t - t'}{t} .$$

Donc, dans une machine où la réception de la chaleur a entièrement lieu à une seule température et le rejet à une autre température unique, le rapport de la dépense calorifique utile à la dépense totale est égal à la différence des deux températures entre lesquelles fonctionne la machine, divisée par la température absolue de la source supérieure.

On donne à une machine ainsi constituée le nom de *machine thermodynamique élémentaire.* Il est facile de démontrer qu'une telle machine est celle qui, entre des limites données de tempé-

rature, donne un effet utile *maximum*. En effet, le rapport entre la chaleur convertie en travail à la chaleur dépensée, dans une machine quelconque étant exprimé par

$$E = 1 - \frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q},$$

il sera le plus grand possible quand la quantité

$$\frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}$$

sera la plus petite possible. Or nous avons

$$\Sigma \frac{Q}{t} = \Sigma \frac{Q'}{t'}.$$

Soit $t_1$ la plus grande des températures des sources supérieures où la chaleur est puisée, et $t_1'$ la plus petite des températures des sources inférieures où la chaleur est versée, on aura évidemment

$$\frac{1}{t_1} \Sigma Q < \Sigma \frac{Q}{t},$$

$$\frac{1}{t_1'} \Sigma Q' > \Sigma \frac{Q'}{t'}.$$

On déduit de ces deux inégalités, en ayant égard à ce que leurs seconds membres sont égaux,

$$\frac{1}{t_1} \Sigma Q < \frac{1}{t_1'} \Sigma Q',$$

d'où l'on tire

$$\frac{t_1'}{t_1} < \frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}.$$

Lorsque les températures des sources supérieures sont toutes égales à $t_1$, et lorsque les températures des sources inférieures sont toutes égales à $t_1'$, on a

$$\frac{t_1'}{t_1} = \frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}.$$

Par conséquent la plus petite valeur que peut prendre le rapport

$$\frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}$$

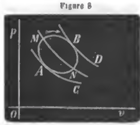
correspond au cas où toutes les températures des sources supérieures sont égales entre elles, et où de même toutes les températures des sources inférieures sont égales entre elles; donc une machine qui fonctionne entre des limites données de température, donne le *maximum* d'effet utile quand toute la chaleur est reçue à la température la plus élevée et quand toute la chaleur rejetée l'est à la température la plus basse. En d'autres termes: c'est la machine élémentaire qui donne le *maximum* d'effet utile.

60. On peut donner à l'expression du rendement des machines thermiques une autre forme particulièrement convenable pour le cas où les changements que subit le corps intermédiaire ont lieu d'une manière continue.

Conformément à la définition de la fonction thermodynamique on a (19)

$$dQ = t\, d\varphi.$$

Figure 8




Soit $AMBN$ (fig. 8) un cycle fermé quelconque. Soit $MN$ une des courbes en nombre infini satisfaisant à l'équation

$$d\varphi = 0.$$

Cette courbe représentera le lieu géométrique des valeurs de $v$ et de $p$ pendant que le corps qui sert d'intermédiaire ne reçoit ni n'émet aucune chaleur. Parmi toutes les courbes telles que $MN$, il en est deux $AC$, $BD$ tangentes à la courbe représentant le cycle parcouru, entre lesquelles celui-ci est inscrit. Si le sens dans lequel le cycle est parcouru est celui indiqué par la flèche, il est clair que dans la partie $AMB$ du cycle, le corps reçoit de la chaleur du dehors, tandis que dans la partie $ANB$, il en cède au dehors. La chaleur reçue pendant le parcours $AMB$ sera exprimée par

$$\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_1 \, d\varphi,$$

en désignant par $\varphi_A$, $\varphi_B$ les fonctions thermodynamiques correspondantes à $AC$, $BD$, et par $t_1$ la température des sources supérieures. La chaleur cédée sera exprimée par

$$\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_0 \, d\varphi,$$

$t_0$ étant la température des sources inférieures. La chaleur transformée en travail sera

$$\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_1\, d\varphi - \int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_0\, d\varphi = \int_{\varphi_A}^{\varphi_B} (t_1 - t_0)\, d\varphi.$$

Par conséquent le rendement sera exprimé par

$$E = \frac{\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} (t_1 - t_0)\, d\varphi}{\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_1\, d\varphi}.$$

Lorsque la chaleur est reçue à température constante, et cédée de même à température constante, on aura

$$E = \frac{(t_1 - t_0)\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} d\varphi}{t_1\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} d\varphi} = \frac{t_1 - t_0}{t_1}.$$

comme on avait déjà trouvé.

61. L'expression du rendement *maximum* d'une machine thermique, va nous permettre de comparer les machines thermiques entre elles, au point

de vue de la nature du corps qui sert d'agent à la transmission de la chaleur et à sa transformation en travail mécanique.

Il résulte tout d'abord de l'expression

$$E = \frac{t_1 - t_0}{t_1}$$

du rendement *maximum* que, si la substitution d'un corps à un autre peut offrir quelque avantage au point de vue économique, ce ne sera qu'en permettant d'opérer entre des limites de température plus écartées.

La température inférieure $t_0$ est déterminée par le milieu où nous vivons. Tout moyen de réfrigération artificielle nous coûterait au moins autant qu'il nous rapporterait.

Ne pouvant disposer d'un réfrigérant à une température plus basse que celle du lieu où se trouve le moteur, il ne nous reste pour augmenter le rendement d'autre ressource que d'accroître la temperature $t_1$ de la source supérieure.

La limite supérieure de cette température est celle de la combustion du charbon qui peut être évaluée à plus de 1000° au-dessus de la glace fondante. Une machine qui utiliserait une chute de chaleur de 1000° à 0°, donnerait un rendement

$$E = \frac{1000}{1274} = 0,78\,.$$

Mais il est impossible de songer à employer pratiquement de telles températures à cause de leurs effets destructeurs sur les organes des machines. Même à des températures beaucoup plus basses l'expérience a démontré qu'avec de l'air comme corps intermédiaire les métaux ne résistent guère à son action oxydante.

Quant aux vapeurs, on doit observer que si on les emploie à l'état de saturation, une haute température nécessite des vases d'une résistance extraordinaire, car la tension d'une vapeur saturée croît très-rapidement avec la température. La vapeur d'eau qui à 100° a une force élastique de 1 atmosphère, à 150° a déjà une force de 4,7 atmosphères, à 200° de 15,4 atmosphères, à 230° de 27,5 atmosphères.

Les vapeurs saturées des liquides plus volatils que l'eau, tels que l'alcool, l'éther, etc., présentent à un plus haut degré le même inconvénient d'une force élastique excessive à des températures élevées. La vapeur d'alcool à 150° a une tension de 9,6 atmosphères. La vapeur d'éther à 120° a déjà une tension de 10,2 atmosphères.

Pour obvier aux inconvénients des tensions excessives on a songé dans ces derniers temps à l'emploi de la vapeur d'eau, non pas à l'état de saturation, mais à l'état surchauffé. De la sorte la vapeur séparée de son liquide peut être portée à de très-hautes températures, sans que la force élastique en devienne incommode.

La limite supérieure est ici donnée par la température la plus élevée à laquelle on puisse faire travailler un moteur, sans brûler les graisses, les garnitures de tige du piston, sans user trop rapidement les organes qui frottent les uns sur les autres. On peut estimer, suivant M. Hirn, cette température à 300°.

La vapeur saturée à cette température de 300°, aurait l'énorme tension d'environ 85 atmosphères qui est tout à fait inacceptable ; au lieu que la vapeur surchauffée qui serait engendrée sous la pression de $4^{at.},5$ correspondante à 148°,29 et surchauffée de 148°,29 à 300°, n'aurait qu'une force élastique d'à peu près $6^{at.},1$.

Une machine thermique qui fonctionnerait entre la température de 300° et celle de la glace fondante, donnerait un rendement exprimé par

$$E = \frac{300}{574} = 0,52 .$$

C'est très-probablement le *maximum* de rendement que nous pourrons jamais tirer d'un moteur thermique quelconque.

Il est des personnes qui, peu au fait de la théorie mécanique de la chaleur, croient encore à présent aux avantages de l'emploi, dans les machines thermiques, d'un liquide vaporisable à basse température, se fondant sur la propriété qu'a sa vapeur de posséder une tension plus forte

que la vapeur d'eau à égale température. Ces personnes ne réfléchissent pas que ce n'est point le corps intermédiaire qui fournit le travail, mais bien la chaleur développée par le combustible ; que ce travail est toujours le même quel que soit le corps de la nature qui sert d'intermédiaire; et qu'il est directement proportionnel à la différence des températures de la source de chaleur et du réfrigérant , et inversement proportionnel à la température absolue de la source de chaleur.

L'emploi, comme véhicule, d'un liquide vaporisable à basse température , n'aurait d'autre effet que de créer une nouvelle difficulté dans les tensions excessives auxquelles les vases devraient résister.

Lorsqu'on fait agir la vapeur à l'état de saturation, au lieu de chercher des liquides vaporisables à basse température , on devrait plutôt chercher un liquide dont la vapeur à des températures élevées eût des tensions modérées; car il permettrait de faire parcourir à la machine un grand intervalle de température.

Mais si au lieu d'employer les vapeurs à l'état saturé on les emploie à l'état surchauffé, les vapeurs qui se forment à basses températures ont l'avantage, parce qu'ils ont, à égale température, une tension moindre. A ce point de vue l'air, dont le point de vaporisation est si bas qu'on n'a pu l'obtenir jusqu'ici à l'état liquide, a la supé-

riorité sur tous les liquides. Ce serait le véhicule par excellence si l'on n'était arrêté par l'inconvénient pratique de la destruction rapide de tout appareil métallique mis en contact avec de l'air à des températures très-élevées. A cause de cela la vapeur d'eau surchauffée lui est grandement préférable: tout en détériorant bien moins les organes de la machine, elle peut recevoir des températures assez élevées sans donner des tensions incommodes. Il est à présumer que l'avenir appartient aux machines à vapeur d'eau surchauffée; car elles réunissent les avantages de la machine à air et ceux de la machine à vapeur saturée.

Il n'entre point dans le plan de cet écrit de donner la théorie des machines thermiques employées ou proposées jusqu'ici, d'autant plus que cette théorie ne dépend pas seulement des principes de la Thermodynamique que nous avons tâché d'exposer, mais bien aussi des lois de la propagation de la chaleur; car on comprend que dans le calcul de toute machine, on ne saurait considérer les organes qui la composent comme imperméables à la chaleur, et qu'il est absolument indispensable de tenir compte des échanges de chaleur qui ont lieu entre le corps qui sert d'agent à la conversion de la chaleur en travail mécanique, et les diverses pièces de l'organisme de la machine.

C'est ce qui rend si compliquée l'analyse complète des effets d'une machine thermique.

Nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de M. Rankine : *A Manual of the Steam Engine,* où le savant auteur, après un exposé des principes de la Thermodynamique, traite des machines à air, à vapeur saturée, à vapeur surchauffée et à vapeurs combinées.

FIN

# LISTE

## DES PRINCIPAUX OUVRAGES QUI ONT ÉTÉ PUBLIÉS

SUR

## LA THERMODYNAMIQUE

—

CARNOT (Sadi). — *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.* Paris, 1824.

CLAPEYRON (Benoît Pierre Émile). — *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* (*Journal de l'École Polytechnique*, 23e cahier, 1834).

MAYER (Jules Robert). — *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur (Annalen der Chemie und Pharmacie* de *Wöhler* et *Liebig*, vol. XLII, 1842. Traduit en anglais dans le *Philosophical Magazine*, 4e série, vol. 24).

Ce premier mémoire fut suivi de trois autres dont voici le titre:

— *Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel.* Heilbronn, 1845.

— *Beiträge zur Dynamik des Himmels.* Heilbronn, 1848 (Traduit en anglais dans le *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 25).

MAYER (Jules Robert). — *Bemerkungen über das mechanische Aequivalent der Wärme.* Heilbronn, 1851 (Traduit en anglais dans le *Phil. Mag.* 4e série, vol. 25).

JOULE (James Prescott). — *On the Calorific Effectsof Magneto-Electricity, and on the Mechanical Value of Heat* (*Philosophical Magazine*, vol. 23, 1843).

Depuis cette première publication, M. Joule a fait de nombreuses expériences pour déterminer l'équivalent de la chaleur, et il en a rendu compte dans différents *Mémoires*, dont nous citerons les suivants :

— *On the Changes of Temperature produced by the Rarefaction and Condensation of Air* (*Phil. Mag.*, May 1845).

— *On the Mechanical Equivalent of Heat* (*Phil. Trans.*, Part 1, 1850).

— *On some Thermo-dynamic Properties of Solids* (*Phil. Trans.*, 1859).

— *On the Thermal Effects of Compressing Fluids* (*Phil. Trans.*, 1859).

CLAUSIUS (Rodolphe). — *Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen* (*Pogg. Ann.*, *Bd.* LXXIX, 1850; *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 2).

— *Ueber das Verhalten des Dampfes bei der Ausdehnung unter verschiedenen Umständen* (*Pogg. Ann.*, 1851; *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 1).

— *Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie* (*Pogg. Ann.*, 1854; *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 12; *Journ. de Liouville*, t. XX).

— *Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine* (*Pogg. Ann. Bd.* XCVII, 1856; *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 12; *Silliman American Journ.*, 2e série, vol. 22, 23).

Clausius (Rodolphe). — *Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit* (*Pogg. Ann.* 1862, *Bd.* CXVI; *Phil. Mag.*, 4ᵉ série, vol. 24; *Journ. de Liouville*, 2ᵉ série, t. VII).

Tous ces mémoires, ainsi que d'autres avec des additions, ont été réunis par l'auteur dans un volume publié en 1864 sous le titre :

— *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*. Braunschweig, 1864.

Thomson (William). — *An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat.* (*Trans. Roy. Soc. Edin.*, vol. XVI, 1849).

— *On the Dynamical Theory of Heat* (*Trans. Roy. Soc. Edin.*, vol. XX, 1851; *Journ. de Liouville*, t. XVII, 1852).

Thomson and Joule. — *On the Thermal Effects of Fluids in motion* (*Phil. Trans.*, 1853).

— Part III. *On the Changes of Temperature experienced by Bodies moving through Air* (*Phil. Trans.*, 1860).

— Part IV. (*Phil. Trans.*, vol. 152, 1853).

Rankine (William John Macquorn). — *On the Mechanical Action of Heat* (*Trans. Roy. Soc. Edin.*, vol. XX, 1851).

— *On the Geometrical Representation of the Expansive Action of Heat and the Theory of Thermodynamic Engines* (*Trans. Roy. Soc. Edin.*, 1854).

— *Outlines of the Science of Energetics*. Edinburgh, 1855.

— *A Manual of the Steam Engine*. London 1861.

Turazza (Domenico). — *Teoria dinamica del Calorico.* (*Mem. dell'Istituto Veneto di scienze , lettere ed arti.*, vol. VIII., 1859).

Zeuner (Gustave). — *Grundzüge der Mechanischen Wärmetheorie.* Freiberg, 1860 (Traduit dans l'ouvrage ci-dessous).

HIRN (Gustave-Adolphe). — *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur.* Paris 1862. — 2e edition, 1865.

VERDET. — *Exposé de la Théorie mécanique de la chaleur, présenté à la Société chimique de Paris le 7 et le 21 février* 1862.

TYNDALL (John). — *Heat considered as a Mode of Motion.* London 1863.

COMBES (Charles). — *Exposé des principes de la théorie mécanique de la chaleur et de ses applications principales* (*Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.* Paris, janvier 1863 — août 1864). Cet ouvrage n'est pas encore terminé.

# TABLE DES MATIÈRES

—





